FURFURAN-

THIOPHEN- UND PYRROL-SYNTHESEN

AUS

γ-DIKETONEN UND γ-KETONSÄUREN.

HABILITATIONS-SCHRIFT

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

K. FRIEDRICH-ALEXANDER-UNIVERSITÄT ERLANGEN

ZUR

ERLANGUNG DER VENIA DOCENDI

VORGELEGT VON

Dr. CARL PAAL.

WÜRZBURG.

DRUCK DER STAHEL'SCHEN K. HOF-BUCHDRUCKEREI.

1890.

FURFURAN-
THIOPHEN- UND PYRROL-SYNTHESEN

AUS

γ-DIKETONEN UND γ-KETONSÄUREN.

HABILITATIONS-SCHRIFT

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

K. FRIEDRICH-ALEXANDER-UNIVERSITÄT ERLANGEN

ZUR

ERLANGUNG DER VENIA DOCENDI

VORGELEGT VON

DR. CARL PAAL.

WÜRZBURG.

DRUCK DER STAHEL'SCHEN K. HOF-BUCHDRUCKEREI.

1890.

HERRN

PROFESSOR Dr. OTTO FISCHER

IN VEREHRUNG UND DANKBARKEIT

GEWIDMET

VOM

VERFASSER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545817_0168

Inhalts-Uebersicht.

I. Einleitung.

II. γ-Diketone und deren Carbonsäureäther.

1) Acetonylaceton.
2) Phenacylacetessigäther und Phenacylaceton.
3) Phenacylbenzoylessigäther und Diphenacyl.

III. γ-Ketonsäuren.

1) aus Natriummalonsäureäther und Phenacylbromid.
2) aus Natriumäthylmalonsäureäther und Phenacylbromid.

IV. Furfuransynthesen.

1) Theoretisches.
2) Furfuranderivate aus Acetonylacetessigäther und Acetonylaceton.
3) aus Phenacylacetessigäther und Phenacylaceton.
4) aus Phenacylbenzoylessigäther und Diphenacyl.

V. Thiophensynthesen.

1) Theoretisches.
2) Thiophen aus Verbindungen mit der Gruppe $(CH.OH)_4$.
   A. Thiophencarbonsäure und Thiophen aus Schleimsäure.
   B. Thiophen aus Erythrit.
3) Thiophenderivate aus γ-Diketonen.
   A. Thioxen aus Acetonylaceton.
   B. Phenylmethylthiophen aus Phenacylaceton.
   C. Diphenylthiophen aus Diphenacyl.
4) Oxythiophen- und Thiophenderivate aus γ-Ketonsäuren.
   A. Thiotenol und Thiotolen aus Laevulinsäure.
   B. Thioxenol und Thioxen aus β-Methyllaevulinsäure.
   C. Phenylthiophen aus β-Benzoylpropionsäure.
   D. Phenylmethylthiophen aus α-Phenyllaevulinsäure.
   E. Phenyläthylthiophen aus β-Benzoyl-α-äthylisobernsteinsäure.

Anhang.

Selenoxen aus Acetonylaceton.

VI. Pyrrolsynthesen.

1) Theoretisches.

2) Pyrrolderivate aus γ-Diketonen.

A. Pyrrole aus Acetonylaceton.

B. Phenylmethylpyrrol aus Phenacylaceton.

C. Diphenylpyrrol aus Diphenacyl.

3) Pyrrolderivate aus γ-Diketoncarbonsäureäthern.

A. Pyrrole aus Phenacylacetessigäther.

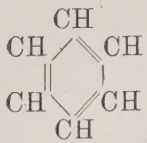
B. Pyrrole aus Phenacylbenzoylessigäther.

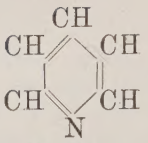
I. Einleitung.

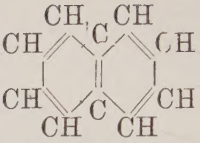
Die moderne Chemie unterscheidet der Lehre von der Atomverkettung gemäss, zwischen Kohlenstoffverbindungen mit offener und solchen mit ringförmig geschlossener Kette. Als Kohlenstoffverbindungen der letzteren Art wurden zuerst von *A. Kekulé* im Jahre 1865 die sogenannten aromatischen Verbindungen, die sich vom Benzol als Stammsubstanz ableiten, erkannt. *Kekulé*'s Anschauungen über die Konstitution des Benzols, als eines symmetrischen, aus sechs Methingruppen bestehenden Ringes, haben sich ausserordentlich fruchtbar erwiesen. Durch zahllose Experimentaluntersuchungen, von denen fast jede einzelne die Richtigkeit obiger Hypothese bestätigen half, ist die Kenntnis der aromatischen Verbindungen im Laufe zweier Decennien in hohem Masse gefördert worden, so dass diese Körperklasse zur Zeit als die bestbekannte im grossen Reiche der organischen Chemie angesehen werden darf.

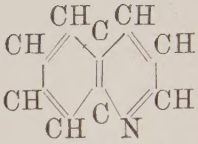
Nachdem einmal die nahe chemische Verwandtschaft des Benzols zu den complicirter zusammengesetzten Kohlenwasserstoffen, wie Naphtalin, Anthracen u. s. w. festgestellt war, traten auch bald Spekulationen über die ringförmige Constitution gewisser stickstoffhaltiger, organischer Verbindungen zu Tage, von denen namentlich die über Pyridin und Chinolin das Interesse der Chemiker in Anspruch nahmen.

Körner und *Dewar* waren es, die zuerst das Pyridin als Benzol auffassten, in welchem ein Methin ($CH\equiv$) durch ein dreiwerthiges Stickstoffatom ersetzt ist. In derselben Weise wurde das Chinolin vom Naphtalin abgeleitet:

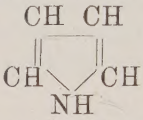

Benzol.


Pyridin.

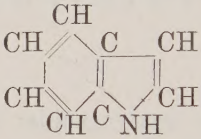

Naphtalin.


Chinolin

An diese Verbindungen schliessen sich enge das Pyrrol



und das von *A. v. Baeyer* entdeckte Indol



an. Die vom Typus, Benzol, Pyridin, Indol etc. sich ableitenden Körper sind seit der Zeit, als man ihnen zuerst ringförmige Struktur zuschrieb, der Gegenstand eifriger Forschung geworden, was um so begreiflicher erscheint, als mit dem Studium dieser Gruppen nicht nur ein hohes theoretisches, sondern auch praktisches Interesse verknüpft ist. Sind doch Benzol, Indol, Pyridin u. s. w. auch die Grundsubstanzen der wichtigen organischen Farbstoffe und der Alkaloïde.

Die anfangs sehr hypothetischen Ansichten über den atomistischen Bau der ringförmigen Verbindungen erhielten bald sichere Grundlagen, als man auf synthetischem Wege den Aufbau chemischer Ringe bewerkstelligte.

Von den sehr zahlreichen Synthesen ringförmiger Verbindungen seien nur einige theoretisch wichtige hervorgehoben. Aus der Reihe der Körper mit Kohlenstoffkernen sind anzuführen: Die Synthese des Benzols aus Acetylen *(Berthelot)*, der Halogenbenzole aus Halogenacetylenen *(v. Baeyer, Ssabanejew)*, des Naphtalins aus Phenylbutylen *(Aronheim)* und aus synthetischer Tetrahydronaphtalincarbonsäure *(v. Baeyer* und *Perkin)* des Anthracens *(Limpricht)*, des Anthrachinons *(Kekulé)* und der Oxyanthrachinone *(Graebe* und *Liebermann, v. Baeyer)*, sowie die Synthese der Polymethylene *(Perkin* jun., *Freund)*.

Besonders leicht vollzieht sich die Bildung von manchen Kohlenstoff-Sauerstoffringen. Als Repräsentanten dieser

Gruppe seien die Anhydride gewisser zweibasischer Säuren und die Lactone *(Fittig)* erwähnt, von welch' letzteren eine grosse Anzahl auf dem Wege der Synthese gewonnen wurden.

Mit dem Aufbau von Kohlenstoff-Stickstoffringen hat man sich im Laufe der letzten 10 Jahre ungemein eifrig beschäftigt und sind die dahinzielenden Bestrebungen auch durch reichen Erfolg belohnt worden. Bahnbrechend wirkte in dieser Hinsicht *v. Baeyer* durch seine bekannten Synthesen des Indols und Chinolins (s. a. *Königs*, *Skraup)*, an die sich bald eine Reihe von Untersuchungen anschlossen, welche die synthetische Darstellung einer grossen Zahl von Derivaten des Indols *(E. Fischer)*, des Chinolins *(Skraup, Friedländer, Döbner* und *v. Miller Just, L. Knorr* u. A.) und des als Stammsubstanz des Papaverins und Narcotins wichtigen Isochinolins *(Gabriel)* kennen lehrten.

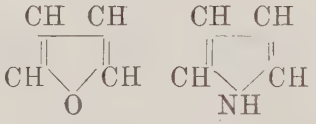
Für das Pyridin und seine Abkömmlinge existiren ebenfalls einige synthetische Bildungsweisen *(v. Baeyer, Hantzsch)*. Sein Hexahydroderivat — das Piperidin — wurde von *Ladenburg* aus Pentamethylendiamin dargestellt. Letzterem Forscher gelang auch die erste vollständige Synthese eines Pflanzenalkaloïds, des optisch aktiven α-*n*-Propylpiperidins, das sich mit dem Coniin identisch erwies. Durch Entziehung des Wasserstoffs können die Piperidine in die entsprechenden Pyridine umgewandelt werden *(Königs, A. W. v. Hofmann)*. Kohlenstoff-Stickstoffkerne mit zwei Stickstoffatomen sind in den Aldinen, auch Ketine oder Pyrazine genannt *(V. Meyer, Wolff* u. A.) in den Pyrimidinen *(Pinner E. v. Meyer)*, in den Pyrazolen *(L. Knorr)*, in der grossen Klasse der Anhydrobasen *(Hübner)*, in den Chinoxalinen *(Hinsberg)*, Chinazolinen *(Weddige)* und Azinen *(Witt* u. A.) enthalten. Erwähnung verdienen ferner eine Reihe von Verbindungen, in denen ein Ring mit drei und vier Stickstoffatomen neben Kohlenstoff vorhanden ist. Hierzu gehören die auf synthetischem Wege dargestellten Triazole und Tetrazole *(Bladin)* und die Tetrazone *(E. Fischer, v. Pechmann)*. Zu den Substanzen mit complicirter ringförmiger Struktur zählt auch die von *Horbaczewsky* und von *Behrend* nach verschiedenen synthetischen Methoden dargestellte Harnsäure.

Der Aufbau von Körpern, in denen die Glieder des Ringes aus drei verschiedenen Elementen bestehen, ist erst in neuerer Zeit gelungen. Hierher gehört die Synthese der Oxazole

(Claisen, Hantzsch), der Thiazole und Selenazole *(Hantzsch)*, der Morpholine *(Knorr)*, einiger Derivate des Phenoxapins *(Nietzky* u. A.) und des Thiodiphenylamins, der Stammsubstanz der Methylenblaugruppe *(Bernthsen)*.

Zu den bis vor einigen Jahren noch wenig untersuchten und bekannten Körperreihen gehören die des Furfurans und Pyrrols, zu denen sich im Jahre 1883 noch die Thiophengruppe gesellte. *Limpricht*[1]) leitete das Furfuran und Pyrrol von einem hypothetischen Kohlenwasserstoff Tetran $\begin{matrix} CH-CH \\ \| \quad \| \\ CH-CH \end{matrix}$ ab, indem er erstere Substanz als Oxytetran (Tetrol) $C_4H_3 \cdot OH$, letztere für Amidotetran $C_4H_3NH_2$ erklärte — eine Ansicht, deren Unrichtigkeit von *Schmelz* und *Beilstein* für das Furfuran, von *Wichelhaus*[2]) für das Pyrrol nachgewiesen wurde.

A. v. Baeyer[3]) stellte auf Grund ihres chemischen Verhaltens und ihrer Bildungsweisen für die beiden Körper folgende Formeln auf:



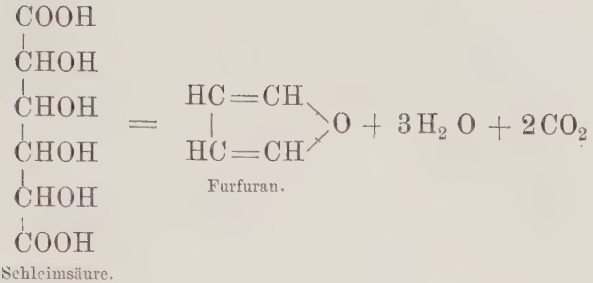
Furfuran. Pyrrol.

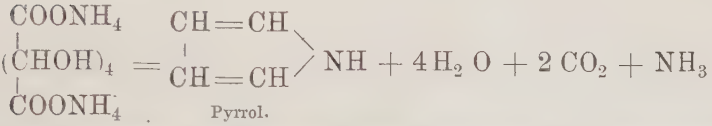
Diese Annahme fand durch eine Reihe experimenteller Untersuchungen in jeder Hinsicht Bestätigung. Unter die am eingehendsten untersuchten Furfuranabkömmlinge gehören das Furfurol und die Brenzschleimsäure (Furfurancarbonsäure), welch' letztere bei der trockenen Destillation der Schleimsäure entsteht.

Das Pyrrol und seine Homologen sind zuerst von *Runge*[4]) und *Anderson*[5]) in den Produkten der trockenen Destillation der Steinkohlen aufgefunden worden. Von Wichtigkeit ist die Bildung des Pyrrols aus schleimsaurem Ammoniak. Die Analogie in der Entstehungsweise des Furfurans und Pyrrols aus Schleimsäure war für *Baeyer* vornehmlich Veranlassung, den beiden Körpern analoge Constitution zuzuschreiben.

---

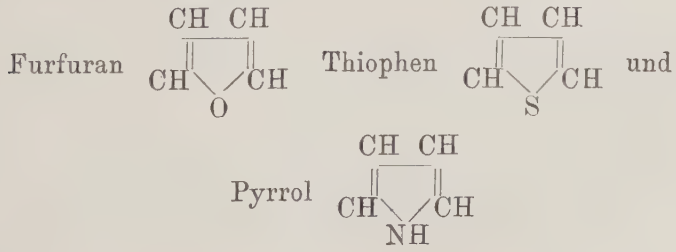
[1]) Ber. chem. Ges. II. 211.
[2]) Ber. chem. Ges. I. 267.
[3]) Ber. chem. Ges. III. 517.
[4]) Poggend. Ann. 31 pg. 67.
[5]) Liebigs Ann. 70 und 80.





Der Nachweis der beiden Doppelbindungen im Furfuran und Pyrrol konnte durch die Ueberführung einiger Fufuranderivate in Tetrabrom- und Tetrachloradditionsproducte und des Pyrrols in Dihydro- und Tetrahydropyrrol erbracht werden. Dass im Furfuran der Sauerstoff in ätherartiger Bindung enthalten ist, geht aus der Indifferenz gegen Reduktionsmittel, gegen Phenylhydrazin und Hydroxylamin hervor. Die Abwesenheit einer Hydroxylgruppe im Furfuran konnte schon von *Schmelz* und *Beilstein* (l. c.) gezeigt werden. Die Existenz der Imidgruppe im Pyrrol wurde ebenfalls experimentell nachgewiesen. Die Reaktionen beider Körper stehen somit durchaus im Einklang mit dem Verhalten, das sich von ringförmigen Verbindungen mit der denselben von *Baeyer* zugeschriebenen Struktur voraussetzen lässt.

Vor ungefähr 7 Jahren entdeckte *V. Meyer* das Thiophen C_4H_4S als Begleiter des Steinkohlentheerbenzols. Durch eine Reihe glänzender Untersuchungen stellte dieser Forscher fest, dass das Thiophen als die Stammsubstanz einer der Furfuran- und Pyrrolreihen nahe verwandten Gruppe aufzufassen sei. Die enge Zusammengehörigkeit der drei Reihen

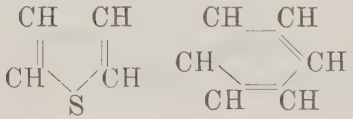


zeigt sich deutlich in gewissen, allen drei Körpern gemeinsamen Farbenreaktionen (Indopheninbildung) und Bildungsweisen. Ebenso wie beim Furfuran und Pyrrol konnte auch beim Thiophen die Existenz zweier Doppelbindungen durch Ueberführung in Tetrahydrüre und Tetrahalogenadditionsproducte nachgewiesen werden. Von allen 3 Körpern existiren zwei isomere Monosubstitutionsprodukte (beim Pyrrol tritt insoferne eine Ausnahme ein, als auch der Wasserstoff der Imidgruppe substituirt werden kann), während vier Isomere mit zwei gleichen Substituenten darstellbar sind.

Hervorzuheben ist ferner, dass der festen Bindung des Sauerstoffes im Furfuran und der Imidgruppe im Pyrrol die des Schwefels im Thiophen durchaus entspricht. Derselbe kann nicht ohne totale Zerstörung der Substanz eliminirt werden.

Von den drei Gruppen beansprucht die des Thiophens ein besonderes Interesse durch die überraschende physikalische und chemische Aehnlichkeit dieses Körpers und seiner Abkömmlinge mit den entsprechenden Benzolderivaten, die so weit geht, dass viele derselben nur durch die Analyse oder einzelne Farbenreaktionen von einander unterschieden werden können. Besonders auffallend ist diese Uebereinstimmung bei den Halogenverbindungen und Carbonsäuren.

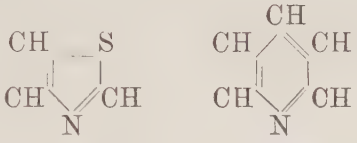
Vergleicht man die Strukturformeln des Thiophens und Benzols, so bemerkt man, dass im Thiophen ein Atom Schwefel zwei Methingruppen im Benzol vertritt:



Trotz dieser verschiedenen chemischen Struktur sind gewisse physikalische Eigenschaften (Siedepunkt, Schmelzpunkt, Farbe u. s. w.) und chemische Reaktionen (Verhalten gegen Al_2Cl_6, bei der Nitrirung, beim Sulfoniren und bei der Oxydation und Reduktion) in beiden Reihen gleich.

In ringförmigen Verbindungen kann demnach ein Schwefelatom an Stelle zweier Methine treten, wobei gewisse Eigenschaften des ursprünglichen Körpers unverändert auf den neuen Ring übergehen. Eine Bestätigung für diesen Satz erbrachte

Hantzsch durch die Synthese der Thiazole,[1]) die zum Pyridin und seinen Abkömmlingen in denselben Beziehungen stehen wie das Thiophen zum Benzol. Die folgenden Formeln veranschaulichen diesen Vergleich:



Thiazol. Pyridin.

Das Thiazol kann als Pyridin aufgefasst werden, in welchem zwei Methingruppen durch ein Schwefelatom substituirt sind. In der That gleichen die Thiazole in vielen Eigenschaften den Pyridinen ebenso, wie die Thiophene den Benzolverbindungen. Während demnach das Thiophen dem Benzol in so vielen Beziehungen nahe steht, dokumentirt sich seine nahe Verwandtschaft mit Furfuran und Pyrrol durch seine Zusammensetzung und eine Reihe von gleichartigen Reaktionen, die vorstehend erwähnt wurden.

Es ist mir gelungen, weitere Beweise für die Zusammengehörigkeit der drei Reihen auf synthetischem Wege zu erbringen durch die Ueberführung ein und derselben Verbindung mit offener Kohlenstoffkette in Furfuran-, Thiophen- und Pyrrolabkömmlinge. Geeignet für diese Synthesen erwiesen sich vor allem die γ — oder (1,4) — Diketone und deren Carbonsäureaether, die ich durch Einwirkung gewisser halogensubstituirter Ketone auf die Natriumverbindungen des Acet- und Benzoylessigaethers erhielt.

Es entstehen hierbei zuerst die betreffenden Carbonsäureaether:

$$R.CO.CHNa.CO_2C_2H_5 + R.CO.CH_2Cl = NaCl + R.CO.\underset{\displaystyle CO_2C_2H_5}{CH}.CH_2.CO.R$$

die durch Verseifung und Kohlensäureabspaltung in γ-Diketone übergehen:

$$R.CO.\underset{\displaystyle CO_2C_2H_5}{CH}.CH_2.CO.R + KHO + H_2O = R.CO.CH_2.CH_2.CO.R + C_2H_5OH + KHCO_3$$

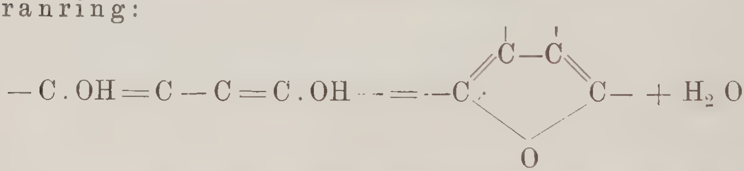
[1]) *Liebig*'s Ann.: 249. pg. 1, 250. pg. 257.

Die Doppelketone sowohl, wie ihre Carbonsäureäther enthalten die Atomgruppe: — CO — CH — CH — CO — die sich auch in den γ-Ketonsäuren von der allgemeinen Formel: R . CO . CH . CH . CO . OH und in der Bernsteinsäure CO OH . CH_2 . CH_2 . CO OH findet. In der That geht auch, wie *Volhard* und *Erdmann* [1]) für die Bernsteinsäure, ich für die γ-Ketonsäuren nachgewiesen haben, der in denselben vorhandene Atomcomplex in fünfgliedrige Ringe und zwar besonders leicht in den Thiophenring über.

Als ich zuerst Versuche zur Umwandlung der γ-Diketone in ringförmige Verbindungen anstellte, war auch *L. Knorr* [2]) mit dem Studium eines γ-Diketonabkömmlings — des Diacetbernsteinsäureäthers beschäftigt. Dieser Forscher gelangte hierbei zu analogen Resultaten, indem er den Ester einerseits in Furfuranderivate, andererseits in Pyrrolverbindungen überführte.

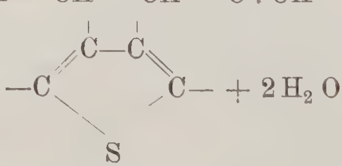
Die Entstehung von Furfuran-Thiophen- und Pyrrolderivaten aus Verbindungen mit der Gruppe — CO — CH — CH — CO — lässt sich am einfachsten in der Weise deuten, dass man sich den obigen Atomcomplex in seiner tautomeren Form C . OH = C — C = C . OH — denkt.

Durch einfache Wasserabspaltung entsteht der Furfuranring:



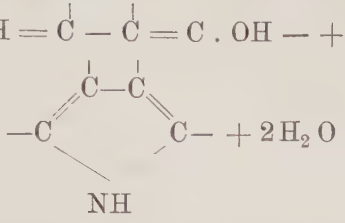
durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff und darauffolgende Wasserabspaltung der Thiophenring:

— C . OH = CH — CH = C . OH — + H_2 S =



1) Ber. chem. Ges. XVIII. 454.
2) „ „ „ XVII. 2863. XVIII. 299, 1558.

und in analoger Weise bei Behandlung mit Ammoniak oder die Amingruppe enthaltenden Verbindungen der Pyrrolring:



Die Annahme einer Umlagerung in eine labile (tautomere) Form bei Ketonen oder Doppelketonen hat heute nichts befremdendes mehr an sich, nachdem in den letzten Jahren eine ganze Reihe solcher Umlagerungen [1]) bei den verschiedensten Kohlenstoffverbindungen bekannt geworden sind.

E. Erlenmeyer [2]) suchte den Vorgang bei obiger Ringschliessung dadurch zu erklären, dass er annimmt, die Elemente des Wassers, resp. Schwefelwasserstoffs oder Ammoniaks lagerten sich an die Diketone unter Bildung unbeständiger Additionsprodukte an, worauf durch Wasserabspaltung die Ringschliessung bewirkt werde. Da bis jetzt diese intermediären Additionsprodukte nicht isolirt werden konnten, so ist die Entscheidung zwischen den beiden Annahmen schwierig zu treffen. Es sei aber darauf hingewiesen, dass *Erlenmeyers* Anschauung mir desshalb nicht sehr wahrscheinlich vorkommt, weil die Synthesen zum Theil in Gegenwart energisch wasserentziehender Mittel ausgeführt werden. So entsteht, wie im experimentellen Theile ausgeführt ist, Dimethylfurfuran aus Acetonylaceton unter dem Einflusse von Chlorzink, Phosphorpentoxyd oder Baryumoxyd; demnach unter Verhältnissen, wo an eine vorausgehende Wasseraddition wohl nicht recht gedacht werden kann.

Die Synthese von Furfuran-, Thiophen- und Pyrrolderivaten aus Körpern mit dem Diketoncomplex $-CO.\overset{|}{C}H.\overset{|}{C}H.CO-$ habe ich an einer Reihe von γ-Diketonen und deren Carbonsäureäthern und von γ-Ketonsäuren eingehend studirt. (s. experim. Theil.) Ebenso hat *L. Knorr*, wie schon erwähnt, mit dem Diacetbernsteinsäureäther Furfuran- und Pyrrolsynthesen bewerkstelligt (l. c.).

[1]) Laar: Ber. chem Ges. XVIII. 648. XIX. 730.

[2]) Ber. chem. Ges. XVIII. 2251.

In der Folge haben auch andere Forscher solche Umbildungen an (1,4)-Doppelketonen und ähnlichen Körpern kennen gelehrt (s. u.), so dass die allgemeine Giltigkeit dieser interessanten Reaktionen als festgestellt angesehen werden darf und sich das Ergebnis der darauf hinzielenden Untersuchungen durch den Satz ausdrücken lässt: Die Verbindungen, welche die Atomgruppe $-CO.\overset{|}{C}H.\overset{|}{C}H.CO-$ enthalten, sind im Stande, unter geeigneten Versuchsbedingungen in Furfuran-, Thiophen- und Pyrrolderivate überzugehen.

Aus diesen Synthesen geht die Analogie der chemischen Struktur der drei Reihen klar hervor. Diese Analogie konnte schon früher für Furfuran und Pyrrol abgeleitet werden, indem man die gleichartige Bildungsweise der Körper aus ein und derselben Ausgangssubstanz — der Schleimsäure — berücksichtigte.

In der That ist die in der Schleimsäure enthaltene Gruppe $(CH.OH)_4$, die den Furfuran- resp. Pyrrolring bildet, der in den γ-Diketonen vorhandenen sehr ähnlich. Denkt man sich aus ersterer Gruppe zwei Moleküle Wasser in folgender Art ausgetreten:

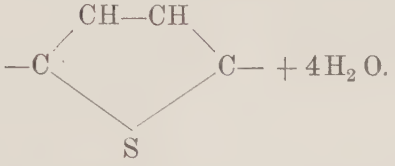
$$-CH.OH-CH.OH-CH.OH-CH.OH- =$$
$$-C.OH=CH-CH=C.OH- + 2H_2O,$$

so gelangt man zur tautomeren Form des γ-Diketonrestes $-CO.CH_2.CH_2.CO-$ (s. o.). Die beiden anscheinend verschiedenen, synthetischen Methoden laufen also am Ende auf ein und denselben Vorgang hinaus.

Es war daher auch anzunehmen, dass die Synthese des Thiophens aus Schleimsäure oder ähnlichen Körpern ebenso ausführbar sein müsse, wie sie für das Furfuran und Pyrrol längst bekannt war. Es ist mir denn auch in Gemeinschaft mit meinem Freunde Dr. *J. Tafel* gelungen, aus Schleimsäure durch Einwirkung eines Schwefelwasserstoff entwickelnden Körpers eine Thiophencarbonsäure darzustellen, die durch Kohlensäureabspaltung in Thiophen übergeführt wurde. Letzteres entsteht auch auf direktem Wege aus Erythrit, in welchem dieselbe Atomgruppe $(CH.OH)_4$ wie in der Schleimsäure enthalten ist.

Der Prozess der Thiophenbildung aus den beiden Substanzen lässt sich schematisch durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$-CH.OH-CH.OH-CH.OH-CH.OH-+H_2S =$$



$$+4H_2O.$$

Die in den nachfolgenden Abschnitten niedergelegten experimentellen Arbeiten, die zu ihrer Vollendung einen Zeitraum von mehreren Jahren beanspruchten, sind zum Theil von mir allein, zum Theil in Gemeinschaft mit jüngeren Fachgenossen ausgeführt worden.

II. γ-Diketone und deren Carbonsäureaether.

Die Carbonsäureäther der γ-Diketone entstehen, wie schon eingangs erwähnt, durch Einwirkung halogensubstituirter Ketone auf Natracetessigäther und Natriumbenzoylessigäther. Der Vorgang lässt sich durch folgende allgemeine Gleichung ausdrücken:

$$R.CO.CH.Na.CO_2C_2H_5 + R.CO.CH_2\,hal = Na\,hal + R.CO.\underset{\displaystyle CO_2.C_2H_5}{\underset{|}{CH}}.CH_2.CO.R$$

(R = Methyl oder Phenyl. hal = Halogen = Cl, Br oder J.)

1. Acetonylaceton.

$$CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3.$$

entsteht durch Erhitzen des zuerst von *Weltner*[1]) dargestellten Acetonylacetessigäthers mit schwach angesäuertem Wasser unter Druck:

---

[1]) Ber. chem. Ges. XVII. 66.

$$CH_3.CO.\underset{\displaystyle CO_2\,C_2\,H_5}{CH}.CH_2.CO.CH_3 + H_2O = CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3 + CO_2 + C_2H_5OH$$

Ferner aus Pyrotritarsäure (s. u.) durch Erhitzen mit Wasser:

$$CH_3.C=CH-\underset{\displaystyle O}{\overset{\displaystyle CO_2\,H}{C}}=C.CH_3 + H_2O = CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3 + CO_2$$

Mit Hydroxylamin liefert das Doppelketon ein Dioxim, mit Phenylhydrazin ein Dihydrazon, wodurch das Vorhandensein zweier Carbonyle im Molekül der Verbindung dargethan ist. Der Diacetbernsteinsäureäther, der den Dicarbonsäureäther des Acetonylacetons darstellt, verhält sich ebenso. Er giebt mit Phenylhydrazin, wie *Knorr* und *Bülow* [1]) gezeigt haben, ein Dihydrazon.

Zur Darstellung des Acetonylacetons wird Pyrotritarsäure mit dem 5—6fachen Gewichte Wasser, dem man 1—2 Tropfen Salzsäure zugesetzt hat, im zugeschmolzenen Rohr ungefähr $1^1/_2$ Stunden auf 150—160° erhitzt. Nach dem Erhitzen ist die Pyrotritarsäure vollständig verschwunden. Der Röhreninhalt stellt eine gelblich gefärbte Flüssigkeit dar, die nur sehr geringe Mengen harziger Produkte enthält. Derselbe wird mit Kaliumkarbonat versetzt, worauf sich das Doppelketon als dunkelgefärbte Flüssigkeit über der Kaliumkarbonatlösung abscheidet. Durch zweimalige fraktionirte Destillation erhält man das Acetonylaceton in vollkommen reinem Zustande. Die Ausbeute ist bei Anwendung reiner Säure fast quantitativ.

Aus Acetonylacetessigaether entsteht das Diketon durch mehrstündiges Erhitzen mit schwach sauer gemachtem Wasser auf 160°. Die Operation geschah in einem geräumigen Autoclaven. Der grösste Theil des Esters verharzt. Aus der wässerigen Lösung wird das Acetonylaceton neben Alkohol und wahrscheinlich auch Aceton durch Kaliumkarbonat abgeschieden und durch

[1]) Ber. chem. Ges. XVII. 2057.

fraktionirte Destillation von den Beimengungen getrennt. Die Ausbeute ist gering.

Das Doppelketon stellt eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruche dar, welche unzersetzt bei 187—188° (uncorr.) siedet. Es ist in allen Verhältnissen mit Wasser, Alkohol und Aether mischbar, dagegen unlöslich in conc. Kalilauge und Kaliumkarbonatlösung. Durch Schwefelsäure wird es schon in der Kälte bei längerer Einwirkung verharzt. Die Verbindung reagirt weder mit fuchsinschwefliger Säure, noch mit Blausäure, noch mit Natriumbisulfit.

0.2215 gr. Substanz gaben 0.512 gr. CO_2 und 0.179 gr. H_2O.

Gefunden:	Ber. für $C_6 H_{10} O_2$:
C = 63.04 %.	63.15 %.
H = 8.98 „	8.77 „

Schliesslich sei erwähnt, dass *L. Knorr* [1]) in neuester Zeit ein sehr bequemes Verfahren zur Darstellung des Acetonylacetons aus Diacetbernsteinsäureäther aufgefunden hat.

Dioxim des Acetonylacetons.

$$CH_3 . C = N . OH . CH_2 . CH_2 . C = N . OH . CH_3.$$

Die Verbindung scheidet sich beim Vermischen einer concentrirten, wässerigen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin mit Acetonylaceton und Kaliumkarbonat in berechneten Mengen nach kurzem Stehen in weissen, zu Büscheln vereinigten Prismen aus. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus möglichst wenig Wasser erhält man die Substanz in reinem Zustande.

Sie ist leicht löslich in Mineralsäuren, freiem Alkali, heissem Wasser, Alkohol und Aether, sehr schwer löslich in heissem Benzol, aus welchem sie in weissen, atlasglänzenden Blättern krystallisirt. Der Schmelzpunkt liegt bei 134—135°. Höher erhitzt zersetzt sich die Verbindung unter Schwärzung und Gasentwicklung.

0.15 gr. Substanz = 0.2734 gr. CO_2 und 0.118 gr. H_2O.
0.197 „ „ = 33 $^{cm^3}$ N bei T = 13° u. B = 746 ^{mm}

---

[1]) Ber. chem. Ges. XXII. 168.

Gefunden:	Ber. für $C_6 H_{12} N_2 O_2$:
C = 49.70 %	50.00 %
H = 8.74 „	8.33 „
N = 19.42 „	19.44 „

Bisphenylhydrazon des Acetonylacetons

$$CH_3 . C . CH_2 . CH_2 C . CH_3$$
$$\| \qquad\qquad \|$$
$$C_6 H_5 . N_2 H \qquad N_2 H . C_6 H_5 .$$

bildet sich bei kurzem Erhitzen von Acetonylaceton mit überschüssigem Phenylhydrazin. Beim Erkalten erstarrt die Masse krystallinisch. Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn man das Doppelketon mit einer wässerigen Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin zusammenbringt. Die neue Substanz scheidet sich ölförmig ab, wird aber nach einiger Zeit fest. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man dieselbe in reinem Zustande in Form fast weisser, glänzender Blätter vom Schmelzpunkt 120°, die sich in Alkohol, Aether und Benzol leicht, in Ligroin fast unlöslich erweisen.

Auch in Mineralsäuren löst sich die Verbindung, wobei jedoch Zersetzung eintritt. Sie ist ziemlich unbeständig, schon nach kurzer Zeit färbt sie sich gelb und verharzt allmählich.

0.2433 gr. Substanz gaben 0.652 gr. CO_2 u. 0.163 gr. $H_2 O$.
0.233 „ „ „ 38$^{cm^3}$ N bei T = 14° u. B = 744^{mm}

Gefunden:	Ber. für $C_{18} H_{22} N_4$:
C 73·68 %	73.47 %
H 7·44 „	7.48 „
N 18·78 „	19.05 „

2. Phenacylaceton (Acetophenonaceton) und Derivate.

Phenacylacetessigaether.

$$CH_3 . CO . CH . CH_2 . CO . C_6 H_5$$
$$|$$
$$CO_2 C_2 H_5$$

entsteht durch Einwirkung von Phenacylbromid (Bromacetophenon) auf Natracetessigäther:

$$CH_3 . CO . CH Na . CO_2 C_2 H_5 + C_6 H_5 . CO . CH_2 Br = Na Br +$$
$$+ CH_3 . CO . CH . CH_2 . CO . C_6 H_5$$
$$|$$
$$CO_2 C_2 H_5$$

Bringt man berechnete Mengen von Natracetessigäther in Alkohol gelöst mit Bromacetophenon zusammen, so findet sogleich unter Erwärmung und Abscheidung von Bromnatrium die Umsetzung statt. Die Reaktion ist in wenigen Minuten vollendet. Beim Eingiessen in Wasser scheidet sich ein schweres Oel ab. Es wird in Aether aufgenommen und die Lösung verdunstet. Nach dem Verdunsten des Aethers erhält man ein schweres, schwach rothbraun gefärbtes, in Wasser unlösliches Oel. Mit Wasserdämpfen ist es nur in geringem Grade flüchtig. Beim Destilliren, auch bei vermindertem Druck, zersetzt es sich. Die Substanz ist mit Alkohol, Aether, Cloroform und Benzol in allen Verhältnissen mischbar. Wie die Analyse des in vacuo über Schwefelsäure getrockneten Körpers ergab, ist derselbe fast vollkommen rein; mithin ist auch die Umsetzung zwischen Natriumacetessigäther uud Bromacetophenon quantitativ vor sich gegangen.

0.2361 gr. Substanz gaben bei der Verbrennung

0·5872 gr. CO_2
und 0·126 „ H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $B_{14} H_{16} O_4$:
C	67·83 %	67·74 %
H	5·93 „	6·45 „ .

Der zur Darstellung des Acetonylacetons aus seinem Carbonsäureäther eingeschlagene Weg — Erhitzen des Esters mit Wasser unter Druck — führt beim Phenacylacetessigäther nicht zum Ziel. Die Verseifung dieses Esters geht jedoch glatt vor sich, wenn man die von *Ceresole* [1]) aufgefundene Methode anwendet. Dieser Forscher hatte vor längerer Zeit gezeigt, dass durch Behandlung des Acetessigäthers resp. seiner Substitutionsprodukte mit verdünntem Alkali in der Kälte die freien Säuren erhalten werden. Die Acetessigsäuren sind mehr oder weniger unbeständige Körper, die beim Erwärmen in Keton und Kohlensäure zerfallen. Indem ich diese Methode anwandte, kam ich mit leichter Mühe zum Ziele. Die Verseifung und Kohlensäureabspaltung geht in folgender Weise vor sich:

[1]) Ber. chem Ges. XV. 1326. 1871.

$$CH_3 - CO - \underset{\displaystyle CO_2 - C_2 H_5}{CH} - CH_2 - CO - C_6 H_5 + KHO = C_2 H_5 OH +$$

$$+ CH_3 - CO - \underset{\displaystyle CO_2 K}{CH} - CH_2 - CO - C_6 H_5$$

$$CH_3 - CO - \underset{\displaystyle CO_2 H}{CH} - CH_2 - CO - C_6 H_5$$

$$= CH_3 - CO - CH_2 - CH_2 - CO - C_6 H_5 + CO_2.$$

Phenacylacetessigsäure.

$$CH_3 . CO . \underset{\displaystyle CO_2 H}{CH} . CH_2 . CO . C_6 H_5$$

Behufs Darstellung dieser Säure aus ihrem Aether wird derselbe mit etwas mehr als der berechneten Menge zweiprocentiger, wässeriger Kalilösung unter häufigem Umschütteln einige Stunden in der Kälte stehen gelassen. Nach dieser Zeit ist, bis auf eine sehr geringe Menge eines krystallinisch erstarrenden Oeles, alles gelöst. Man filtrirt in stark verdünnte Schwefelsäure, wobei sich die Flüssigkeit zuerst milchig trübt. In kurzer Zeit wird die ölig ausgeschiedene Säure krystallinisch. Durch Extraction mit Aether und Verdunsten desselben erhält man eine von einem eigenthümlich riechenden Oel durchtränkte Masse, welche aus kleinen, zu Drusen vereinigten Kryställchen besteht. Durch schnelles Waschen mit Aether befreit man die Substanz von anhängendem Oel. Sie ist in diesem Zustande rein weiss, bald tritt aber wieder Gelbfärbung und der Geruch des schon erwähnten Oeles auf. Die freie Säure löst sich mit gelber Farbe in Alkali, beim Erwärmen trübt sich die Lösung unter Abscheidung eines Oeles. Aus einer kalten, alkalischen Lösung wird die Säure durch Mineralsäuren unverändert ausgefällt. Der Schmelzpunkt der Substanz liegt unscharf bei 130—140°. Beim Erwärmen spaltet sie Kohlensäure ab und verwandelt sich in einen öligen Körper. In Folge ihrer leichten Zersetzlichkeit habe ich die Säure nicht in analysenreinem Zustande erhalten können, doch geht aus ihrer Entstehung und nachfolgend zu beschreibenden Spaltung unzweifelhaft hervor, dass die neue Verbindung wirklich Phenacylacetessigsäure ist. Durch Umkrystallisiren aus Aether auch in der Kälte lässt sie sich nicht reinigen, da

nach zweimaligem Auflösen in Aether und Verdunsten desselben nur das schon mehrmals erwähnte Oel zurückbleibt.

Es lag der Gedanke nahe, dieses Oel, welches mit so grosser Leichtigkeit schon bei niederer Temperatur sich aus der Säure bildet, möchte wohl das gesuchte Diketon sein. Zum Zwecke einer genaueren Untersuchung des Körpers stellte ich mir denselben auf folgende Weise dar:

Phenacylacetessigsäure wird in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben mit absolutem Alkohol erwärmt. Unter starker Gasentwicklung tritt Lösung ein und in wenigen Minuten ist die Zersetzung beendet. Das entwickelte Gas erzeugt in Barytwasser einen starken Niederschlag von Baryumcarbonat. Die gelb gefärbte Lösung wurde in vacuo von Alkohol befreit.

Die eingehende Untersuchung des nach dem Verdunsten des Alkohols zurückbleibenden Körpers ergab, dass derselbe in der That das gesuchte Diketon:

Phenacylaceton (Acetophenonceton)

$C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3$

sei. Dasselbe ist ein gelbliches Oel, schwerer als Wasser, von eigenthümlich säuerlichem Geruch, in der Kälte nur wenig, in der Wärme leichter in Wasser löslich. Setzt man zu einer wässerigen Lösung des Diketons einen Tropfen Alkali, so tritt Trübung ein und der Körper scheidet sich in Form von Oeltröpfchen ab. Das Phenacylaceton unterscheidet sich dadurch wesentlich vom Benzoylaceton. Der Gruppe $-CO-CH_2-CH_2-CO-$ fehlt somit der säureähnliche Charakter vollständig, es ist in ihr kein Wasserstoff durch Metall substituirbar. Das neue Doppelketon giebt mit Eisenchlorid, ebenfalls zum Unterschied vom Benzoylaceton, keine Farbenreaktion.

Die Analysen ergaben, dass der Körper von verschiedenen Darstellungen stets rein erhalten wird. Die Zerlegung der Phenacylacetessigsäure geht also vollkommen glatt vor sich.

I. 0.2106 gr. Substanz gaben bei der Verbrennung 0.5784gr. CO_2 und 0.1286 gr. H_2O.

II. 0.201 gr. Substanz lieferten 0.5511 gr. CO_2 und 0.13 gr. H_2O.

III. 0.22 gr. Substanz ergaben 0.6028 gr. CO_2 und 0.134 gr. H_2O.

	Gefunden:			Berechnet für $C_{11} H_{12} O_2$:
	I.	II.	III.	
C	74.90%	74.77%	75.14%	75.00%
H	6.78 „	7.18 „	6.76 „	6.82 „

Das Phenacylaceton ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, Wasser ausgenommen, leicht löslich. Durch längeres Kochen mit Wasser wird es verändert. Bei der Destillation unter vermindertem Druck tritt Wasserabspaltung ein und es geht ein stechend riechendes Oel in die Vorlage über, ein Theil des Diketons wird dabei vollkommen zersetzt. Mit Wasserdämpfen ist es nicht flüchtig. Durch Natriumamalgam wird es in der Wärme wie in der Kälte verharzt, ebenso bei der Behandlung mit alkoholischem Kali. Auch ein Versuch das Doppelketon mit metallischem Natrium in alkoholischer Lösung zu reduciren, mislang. Die Lösung färbte sich während der Reaktion mehr und mehr dunkel und als Endprodukt resultirte ausschliesslich eine harzige Masse, aus der sich nichts Krystallisirbares gewinnen liess.

Während die meisten Ketone mit Blausäure Additionsprodukte liefern, ist dies beim Phenacylaceton (und wie schon erwähnt auch beim Acetonylaceton) nicht der Fall. Das Diketon wurde sowohl mit wasserfreier, wie auch mit nascirender Blausäure zusammengebracht, ohne dass eine Einwirkung stattfand.

Diese negativen Erfahrungen sprechen dafür, dass das Phenacylaceton zu den tautomeren Verbindungen gehört, da es sich manchen Reagentien gegenüber wie ein Ketonalkohol resp. wie ein ungesättigtes Glycol verhält. Diese Annahme wird auch durch die weitere Thatsache unterstützt, dass nur ein Monoxim und ein Monohydrazon existirten.

Phenacylacetonoxim.

$C_6 H_5 - CN.(OH) - CH_2 - CH_2 - CO - CH_3$

oder $C_6 H_5 - CO - CH_2 - CH_2 - CN(OH) - CH_3$

erhält man durch Vermischen berechneter Mengen von Hydroxylamin, Natriumcarbonat und Diketon in verdünnter, alkoholischer Lösung. Nach wenigen Minuten beginnt die Ausscheidung der neuen Substanz in kleinen Krystallen. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, stellt der Körper glänzende, lange, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 122—123° dar, welche in Alkali und Säuren löslich sind.

0.2348 gr. Substanz gaben bei der Verbrennung
0.5962 gr. CO_2
und 0.1468 gr. H_2O.

0.2016 gr. Substanz gaben bei der Stickstoffbestimmung
12.75 Kbcm. N bei 764 mm. Druck und 22° Temperatur.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_{13}NO_2$:
C	69.25%	69.11%
H	6.94 „	6.80 „
N	7.31 „	7.32 „

Phenacylacetonphenylhydrazon.

$$C_6H_5 - C(=N_2H - C_6H_5) - CH_2 - CO - CH_3$$

oder

$$C_6H_5 - CO - CH_2 - CH_2 - C(=N_2H - C_6H_5) - CH_3$$

Setzt man zu Phenacylaceton, welches mit seinem zwei- bis dreifachen Volum Aether verdünnt ist, tropfenweise die berechnete Menge freies Phenylhydrazin, so scheiden sich nach kurzem Stehen wohlausgebildete, weisse, prismatische Krystalle ab. Dieselben werden mit einem Gemisch von Aether und Petrol-Aether gewaschen und sind dann, wie die Analyse ergab, fast vollkommen rein. Die Krystalle sind leicht löslich in Aether und Benzol, fast unlöslich in Petroleum-Aether. Aus einer heissen Benzollösung, welche mit Petrol-Aether bis zur beginnenden Trübung versetzt wurde, krystallisirt die Verbindung in schönen, glänzenden Blättern. Der Schmelzpunkt liegt unscharf bei 105°. Der Körper ist äusserst unbeständig; schon nach zwölfstündigem Stehen ist er zum grossen Theil in ein braunes, klebriges Harz verwandelt. Behufs Ermittelung der Zusammensetzung wurde der Körper frisch dargestellt, mit Petrol-Aether gewaschen, hierauf von anhängender Waschflüssigkeit in vacuo befreit und analysirt.

0.2338 gr. Substanz gaben bei der Stickstoffbestimmung 21 Kbcm N bei 14° Temperatur und 733 mm. Druck.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{18}N_2O$:
N	10.18%	10.52%

Dehydrophenacylacetonphenylhydrazon.

$C_{17}H_{16}N_2$.

Vermischt man Phenacylaceton mit überschüssigem Phenylhydrazin, to tritt unter Wasserabspaltung starke Erwärmung ein. Man beendigt die Reaktion durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade, bis die Masse anfängt, krystallinisch zu werden. Nach kurzer Zeit erstarrt dieselbe vollständig. Durch Behandlung mit Alkohol entfernt man ein braunes Harz. Der neue Körper ist äusserst schwer löslich in kochendem Alkohol, leichter in Benzol. Aus beiden Lösungsmitteln erhält man ihn in gelben, glänzenden Blättchen, welche scharf zwischen 154 bis 155° schmelzen. Die Analyse ergab, dass demselben die Formel $C_{17}H_{16}N_2$ zukommt.

0.2101 gr. Substanz gaben bei der Verbrennung 0.6317 gr. CO_2 und 0.1273 gr. H_2O.

0.2166 gr. Substanz gaben bei der Stickstoffbestimmung 20.5 Kbcm N bei 20° Temperatur und 763 mm. Druck.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{16}N_2$:
C	81.99%	82.26%
H	6.73 „	6.45 „
N	11.03 „	11.28 „

Die Reaktion ist demnach in der Weise verlaufen, dass nur ein Molekül Phenylhydrazin eingewirkt hat, aber beide Ketonsauerstoffe als Wasser ausgetreten sind.

$$C_{11}H_{12}O_2 + C_6H_8N_2 = C_{17}H_{16}N_2 + 2H_2O.$$

Durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure wird die Verbindung zersetzt, dabei tritt jedoch fast vollständige Verharzung ein. Nur eine geringe Menge eines in Nadeln krystallisirenden

Körpers wurde der Flüssigkeit durch Aether entzogen. Die Substanz konnte aber durch Umkrystallisiren von dem anhängenden Harz nicht befreit werden. Derselbe Körper entsteht auch durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf ein nachfolgend zu beschreibendes Spaltungsprodukt des Phenacylacetons.

Dehydrophenacylaceton. (syn. Dehydroacetophenonaceton).

$C_{11} H_{10} O$.

Dieser dem Phenylmethylfurfuran (s. u.) isomere Körper entsteht als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Phenacylaceton. Das vollkommen getrocknete Doppelketon wird mit seinem gleichen Gewicht Essigsäureanhydrid mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und hierauf bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit stehen gelassen. Die Flüssigkeit versetzt man mit verdünnter Kalilauge in geringem Ueberschuss und destillirt im Wasserdampfstrom. Nachdem fast alles Phenylmethylfurfuran übergegangen ist, beginnt die Abscheidung feiner, verfilzter Nadeln im Kühlrohr. Dieselben werden von dem beigemengten, isomeren Furfuranderivat durch Behandlung mit Schwefelkohlenstoff. in dem letzteres zerfliesslich, erstere schwer löslich sind, getrennt.

Eine etwas bessere Ausbeute liefert folgendes Verfahren: Das Diketon wird unter guter Kühlung mit etwas mehr als dem gleichen Volum conc. Jodwasserstoffsäure gemischt. Nach kurzer Zeit erstarrt die dickflüssige Masse zu einem aus feinen Nadeln bestehenden Krystallbrei. Durch Absaugen trennt man die Krystalle möglichst von der Mutterlauge, die etwas Phenylmethylfurfuran enthält und krystallisirt den Rückstand zuerst aus Schwefelkohlenstoff, dann aus verdünntem Alkohol um. Die auf die eine oder andere Art dargestellte Verbindung krystallisirt aus letzterem Lösungsmittel in langen, feinen, weissen Nadeln, welche an der Luft verwittern. Durch Trocknen bei 85°, wobei die Krystalle sich verflüssigen, erhält man die Substanz rein. Beim Erkalten erstarrt dieselbe grossblätterig. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 82—83°. Sie ist in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich und wird nur von Schwefelkohlenstoff, Ligroïn und Benzol schwer aufgenommen.

I. 0·2069 gr. Substanz = 0·635 gr. CO_2 und 0·1207 gr. H_2O
II. 0·243 gr. „ = 0·745 gr. CO_2 und 0·138 gr. H_2O.

	Gefunden:		Ber. für $C_{11}H_{10}O$:
	I.	II.	
C	83·70 %	83·61 %	83·54 %
H	6·48 „	6·31 „	6·33 „

Der Körper ist nicht unzersetzt flüchtig, von einer Dampfdichte-Bestimmung musste daher Abstand genommen werden. In Schwefelkohlenstoff gelöst addirt die Verbindung nur wenig Brom. Schon nach kurzer Zeit beginnt die Entwicklung von Bromwasserstoff. Ein Versuch das Dehydrophenacylaceton mit amorphem Phosphor und Jodwasserstoffsäure zu reduciren, lieferte einen Kohlenwasserstoff, aber in so geringer Ausbeute, dass eine nähere Untersuchung desselben nicht möglich war. Auch bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol tritt totale Verharzung ein. Mit alkoholischem Ammoniak im Rohr erhitzt, verwandelt sich die Substanz fast vollständig in eine harzige Masse.

Behandelt man den Körper mit Phosphorpenta- und oxychlorid, so tritt anfangs eine schöne blaue Färbung ein, die bei schwachem Erwärmen in violett, später in braun übergeht. Das Reactionsprodukt wurde auf Eis gegossen. Der Rückstand erwies sich ausschliesslich aus harzigen Produkten bestehend. Auffallend ist die Eigenschaft des Dehydrophenacylacetons, sich in conc. Salzsäure, besonders leicht beim Erwärmen, zu lösen und auf Zusatz von Wasser unverändert wieder auszufallen. Man kann durch vorsichtigen Zusatz von Wasser zur heissen salzsauren Lösung die Substanz in prächtigen, langen, weissen Nadeln erhalten.

Das Dehydrophenacylaceton liefert mit Hydroxylamin ein Oxim, mit Phenylhydrazin das vorstehend beschriebene Hydrazon. Der Körper ist demnach ein Keton. Seine Konstitution ist noch zweifelhaft. Gegen die Annahme, dass ein Keton der Acetylenreihe von folgender Struktur:

$CH_3 . C \equiv C - CH_2 . CO . C_6H_5$, $CH_3 . CO . CH_2 . C \equiv C . C_6H_5$

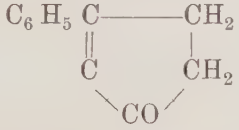
oder:

$$CH \equiv C - CH_2 . CH_2 . CO . C_6H_5$$

vorliege, spricht das Verhalten gegen Brom und conc. Salzsäure, von welch' letzterer zu erwarten gewesen wäre, dass sie die Substanz unter intermediärer Wasseraufnahme und Abspaltung

in ein Furfuranderivat umbilden würde, analog der noch zu beschreibenden Umlagerung der beiden aus Diketoncarbonsäureestern durch Behandlung mit alkoholischem Kali entstehenden phenylirten Acetylenketonsäuren, die durch Mineralsäuren glatt in die entsprechenden Furfurancarbonsäuren umgelagert werden.

Ich halte die Möglichkeit nicht für ausgeschlossen, dass dem Dehydrophenacylaceton folgende Formel zukomme:



Dieser Formel zu Folge wäre der Körper ein Phenylketopenten, was mit seinem Verhalten in Einklang steht. *Fittig* schreibt diese Struktur dem Phenylmethylfurfuran zu. (Siehe Furfuransynthesen.)

Dehydrophenacylacetonoxim.

$C_{11} H_{11} N O$.

Zur Darstellung desselben wird das Keton in wenig verdünntem Alkohol gelöst und hierzu ein Ueberschuss von Hydroxylamin (4 Molek.) nebst der berechneten Menge Soda gegeben. Hierauf erwärmt man einige Zeit am Rückflusskühler. Mit Wasser versetzt, scheidet sich aus der Flüssigkeit das Oxim in Form weisser, krystallinischer Flocken ab, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden. Es wurden so weisse, flache Nadeln vom Schmelzpunkt 127° erhalten, die sich in Mineralsäuren und freiem Alkali lösen.

0.1743 gr. Substanz = 0.4894 gr. CO_2 und 0.1002 gr. H_2O

0.181 gr. Substanz = 13.5$^{cm\,3}$ N bei T = 20° u. B = 750^{mm}.

	Gefunden:	Ber. für $C_{11} H_{11} N O$:
C	76 . 57 %	76 . 30 %
H	6 . 38 „	6 . 35 „
N	8 . 42 „	8 . 09 „

Phenylacetylenacetessigsäure.

$$C_6H_5C \equiv C.\underset{\displaystyle CO_2H}{\underset{|}{C}}H.CO.CH_3$$

Das Kaliumsalz dieser Säure entsteht durch Behandlung des Phenacylacetessigaethers mit alkoholischem Kali nach folgender Gleichung:

$$C_{14}H_{16}O_4 + KHO = C_{12}H_9O_3K + C_2H_5OH + H_2O.$$

Die Säure zeigt das Verhalten einer ungesättigten Ketonsäure, sie verbindet sich mit Brom und condensirt sich unter Wasserabspaltung mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin. Durch Mineralsäuren wird sie in eine der Furfuranreihe angehörige isomere Säure (s. u.) umgewandelt. Die Annahme liegt nahe, dass bei der Bildung der neuen Säure die Wasserabspaltung im Phenacylrest $C_6H_5.CO.CH_2$ — unter Uebergang in den Phenylacetylenrest $C_6H_5.C \equiv C$ — stattgefunden hat.

Die Möglichkeit einer in anderem Sinne verlaufenden Wasserabspaltung kann allerdings nicht von der Hand gewiesen werden. Es könnte z. B. eine Phenylketopentencarbonsäure entstanden sein.

Berücksichtigt man aber die vollkommene Analogie in Bildungsweise und Eigenschaften der Säure mit der weiter unten zu beschreibenden Phenylacetylenbenzoylessigsäure, die einen Ketopentenring nicht enthalten kann, ausserdem die schon erwähnte leichte Umlagerung in Furfuranderivate, so erscheint die oben gegebene Strukturformel als die wahrscheinlichste.

Behufs Darstellung der Phenylacetylenacetessigsäure wird Phenacylacetessigaether (3 Th.) in eine concentrirte, kochende Lösung von Kaliumhydrat (2 Th.) in absolutem Alkohol eingetragen, umgeschüttelt und die Mischung sogleich in viel Wasser gegossen. Wartet man mit dem Eingiessen in Wasser zu lange, so erstarrt das Reaktionsprodukt.

In die dunkelrothbraun gefärbte Lösung wird behufs Abscheidung harziger Nebenprodukte so lange Kohlensäure eingeleitet, bis die Farbe in gelb übergeht, hierauf filtrirt, mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und umgeschüttelt. Die neue Säure fällt krystallinisch in gelben Flocken nieder, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden.

Beim Erkalten scheiden sich grosse gelblich gefärbte Nadeln aus. In manchen Fällen enthalten sie Krystallwasser und verwittern.

Zum Zwecke weiterer Reinigung löst man die Säure in wenig heissem Benzol und setzt vorsichtig Petroläther bis zur beginnenden schwachen Trübung zu. Es setzen sich dann grosse, weisse, gestreifte, prismatische Krystalle ab. Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Benzol und Petroleumäther erhält man die Säure vollkommen rein. Sie ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform und Essigsäure, schwer löslich in Schwefelkohlenstoff und Petroläther. Lösungen der neuen Säure färben die Epidermis schwarz. Der Schmelzpunkt der reinen Säure liegt bei 113°. Wie schon erwähnt, erhält man sie manchmal aus sehr verdünnter, alkoholischer Lösung in an der Luft verwitternden Krystallen. Diese schmelzen unscharf bei 115—120°, bei längerem Aufbewahren gehen sie in die wasserfreie Säure vom Schmelzpunkt 113° über.

I) 0·2142 gr. Substanz lieferten bei der Verbrennung
0·5581 gr. CO_2
und 0·0974 gr. H_2O.

II) 0·2025 gr. Substanz gaben 0·5279 gr. CO_2
und 0·0912 gr. H_2O.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{12}H_{10}O_3$:
	I.	II.	
C	71·06 %	71·09 %	71·28 %
H	5·05 „	5·00 „	4·95 „.

Die Phenylacetylenacetessigsäure geht beim Kochen mit Salzsäure in Phenylmethylfurfurancarbonsäure (s. u.) über. Beim Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 140° tritt Verharzung ein. Durch Kochen mit Acetylchlorid wird sie nicht verändert. In Schwefelkohlenstoff oder Essigsäure gelöst addirt die Säure Brom, ohne dass anfangs sich Bromwasserstoff entwickelt. Es findet aber dabei doch eine weitergehende Zersetzung statt, da das erhaltene Bromadditionsprodukt nur zum Theil in Alkali löslich ist.

Die Phenylacetylenacetessigsäure verbindet sich leicht mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin unter Wasserabspaltung und ist daher eine Ketonsäure. Durch Einwirkung von Natriumamalgam in verdünnter, alkalischer Lösung wird sie nicht ange-

griffen. Nach kurzer Zeit scheidet sich das in überschüssigem Alkali schwer lösliche Natriumsalz ab, aus welchem die Säure unverändert wiedergewonnen werden kann. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwach alkalischer, wässeriger Lösung entsteht glatt Benzoësäure.

Destillirt man die neue Säure über erhitzten Kalk, so tritt zum grossen Theil Verkohlung ein. Nur in geringer Menge destillirt ein gelblich gefärbtes Oel in die Vorlage über. Dasselbe besitzt einen an Acetophenon erinnernden Geruch, ohne dass es jedoch gelungen wäre, dieses Keton mittels Phenylhydrazin nachzuweisen. Das Destillat scheint nicht einheitlich zu sein. Es zeigt keinen constanten Siedepunkt und zu einer Trennung in ihre Bestandtheile reichte die vorhandene Menge nicht aus.

Die Ketonsäure zu nitriren gelang nicht trotz mannigfach abgeänderter Versuchsbedingungen.

Auch die Einwirkung von Phosphospenta- und oxychlorid lieferte Produkte, die wegen ihrer Unbeständigkeit und Neigung zur Verharzung nicht isolirt werden konnten.

Die Alkalisalze krystallisiren gut und sind selbst in verdünntem, überschüssigem Alkali sehr schwer löslich.

Das Kaliumsalz $C_{12} H_9 O_3 K$ krystallisirt in zu Büscheln vereinigten Nadeln, die Krystallwasser enthalten und an der Luft verwittern. Wasserfrei erhält man das Salz aus Alkohol in langen, seideglänzenden Nadeln. In überschüssigem Alkali ist es unlöslich.

0·406 gr. Substanz gaben 0·403 gr. $K_2 Pt Cl_6$
$= 0·06446$ gr. K.

Gefunden:	Berechnet für $C_{12} H_9 O_3 K$:
K 15·86%	16·25%.

Das Ammoniumsalz $C_{12} H_9 O_3 . NH_4$ wird erhalten durch Auflösen der Säure in überschüssigem Ammoniak. Es ist in letzterem schwer löslich und krystallisirt wasserfrei in zu grossen Büscheln vereinigten Nadeln. Schon unter 100° zersetzt es sich.

0·487 gr. Substanz gaben beim Glühen des erhaltenen Platinsalmiaks 0·22 gr. Pt
entsprechend 0·038163 gr. NH_3.

Gefunden:	Berechnet für $C_{12} H_9 O_3 . NH_4$:
NH_3 7·83%	7·76%

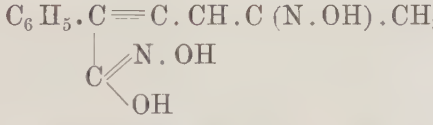
Calcium-, Baryum- und Strontium-Chlorid erzeugen in der wässerigen Lösung des Kaliumsalzes unlösliche, weisse Niederschläge. Kupferacetat bringt darin einen blaugrünen Niederschlag hervor, der sich beim Kochen mit Wasser unter Abscheidung von Kupferoxydul zersetzt. Das Silbersalz ist unbeständig. Setzt man zur Lösung des Ammoniumsalzes Silbernitrat, so färbt sich der entstehende Niederschlag augenblicklich schwarz.

Einen Aether der Säure darzustellen, gelang nicht. Nach der gewöhnlichen Methode der Esterificirung — Einleiten gasförmiger Salzsäure in die alkoholische Lösung der Säure — entsteht unter Umlagerung der Ester der isomeren Furfurancarbonsäure. (s: Furfuransynthesen).

Einwirkung von Hydroxylamin auf Phenylacetylenacetessigsäure.

Hydroxylamin wirkt auf eine wässerige Lösung des Natriumsalzes dieser Säure in der Weise ein, dass zwei Moleküle des ersteren unter Abspaltung zweier Moleküle Wasser in die Ketonsäure eintreten. Es ist anzunehmen, dass ein Molekül Hydroxylamin mit dem in der Säure enthaltenen Carbonyl reagirt und eine Oximidoverbindung liefert, das zweite Molekül wirkt auf das Carboxyl ein unter Bildung einer Hydroxamsäure. Ich bezeichne daher die neue Substanz als

Phenylacetylenoximidoacetylacethydroxamsäure.



Phenylacetylenacetessigsäure wird in eine heisse, wässerige Lösung von soviel krystallisirter Soda eingetragen, als zur Bildung des Natriumsalzes und zur Zersetzung des im Ueberschuss angewendeten salzsauren Hydroxylamins nöthig ist und hierauf letzteres in wässeriger Lösung zugefügt. Nach 4 bis 5tägigem Stehen der Mischung bei gewöhnlicher Temperatur wird tropfenweise verdünnte Salzsäure zugesetzt, so lange noch ein Niederschlag entsteht. Dieser Punkt lässt sich leicht erkennen, da der neue Körper in Form kleiner Blättchen, welche sich beim Umschütteln zusammenballen, ausfällt. Der Niederschlag wird mit

Wasser ausgewaschen und aus heissem, stark verdünntem Alkohol umkrystallisirt, wobei jedoch längeres Kochen der Lösung zu vermeiden ist. Aus derselben scheiden sich schöne, weisse, stark glänzende Blätter ab, welche schwer in Wasser, leicht in Mineralsäuren, wässerigem Alkali, Aether, Alkohol und Benzol löslich sind. Die Substanz färbt sich bei 150° dunkel und schmilzt unter starker Gasentwicklung bei 172°.

0·199 gr. Substanz gaben bei der Verbrennung

0·4525 gr. CO_2
und 0·0984 gr. H_2O.

0·2178 gr. Substanz lieferten bei der Stickstoffbestimmung 23·15 Kbcm. N bei 17° und 743 mm. Druck.

Gefunden:		Berechnet für $C_{12}H_{12}N_2O_3$:
C	62·01 %	62·07 %
H	5·49 „	5·17 „
N	12·05 „	12·07 „

Phhenylhydrazon der Phenylacetylenacetessigsäure.

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C = C.CH.C.CH_3 \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\quad \| \\ \qquad\qquad CO_2H \quad N_2H.C_6H_5 \end{array}$$

Diese Säure scheidet sich auf Zusatz von salzsaurem Phenylhydrazin zu einer heissen, wässerigen Lösung des Natriumsalzes der Säure in Form kleiner, schwach gelb gefärbter Nädelchen aus, welche abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und in vacuo über Schwefelsäure getrocknet werden. Die Substanz löst sich leicht in Aether, Alkohol, Benzol und Chloroform, erleidet aber dabei Zersetzung. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt ein braunes Harz. Auch beim Lösen in Alkali und darauffolgender Abscheidung durch Essigsäure tritt theilweise Zersetzung ein. Die neue Substanz schmilzt bei 110°.

0·2023 gr. Substanz gaben bei der Stickstoffbestimmung 18 Kbcm. N bei 24° und 743 mm. Druck.

Gefunden:		Berechnet für $C_{18}H_{16}N_2O_2$:
N	9·74 %	9·59 %

Die Bildung des Körpers ist also glatt in folgender Weise verlaufen:

$$C_{12}H_{10}O_3 + C_6H_8N_2 = C_{18}H_{16}N_2O_2 + H_2O.$$

Reduction der Phenylacetylenacetessigsäure.

Die Säure wurde in Portionen von 2—3 gr. mit $^1/_2$ gr. amorphem Phosphor und 8—10 gr. conc. Jodwasserstoffsäure in zugeschmolzenen Röhren ungefähr 2 Stunden auf 130—150° erhitzt. Beim Oeffnen der Röhren machte sich starker Druck bemerkbar. Der Röhreninhalt wurde mit verdünnter Natronlauge schwach alkalisch gemacht und im Wasserdampfstrom destillirt. Es ging ein eigenthümlich aromatisch riechendes Oel über, das sich der Analyse zufolge als Kohlenwasserstoff erwies. Die Ausbeute an demselben ist gering. Die Hauptmenge der angewandten Säure verharzte beim Erhitzen im Rohr. Der Kohlenwasserstoff wurde über metall. Natrium der fraktionirten Destillation unterworfen. Die Hauptmenge ging bei 215—220° als farbloses, leicht bewegliches und ziemlich flüchtiges Oel über.

I. 0.236 gr. Substanz gaben 0.7764 gr. CO_2 und 0.2174 gr. H_2O
II. 0.1612 gr. „ „ 0.534 gr. CO_2 und 0.1606 gr. H_2O
III. 0.156 gr. „ „ 0.5104 gr. CO_2 und 0.144 gr. H_2O.

	Gefunden: I.	II.	III.	Ber. für: $C_{11}H_{14}$:	für $C_{11}H_{16}$:
C=	89.72%	90.34%	89.23%	90.41%	89.19%
H=	10.23 „	11.06 „	10.25 „	9.59 „	10.81 „
	99.95 „	101.40 „	99.48 „		

Die Analysen wurden mit Substanz von verschiedenen Darstellungen ausgeführt.

Die analytischen Daten weisen darauf hin, dass das Reduktionsprodukt ein Gemenge zweier Kohlenwasserstoffe $C_{11}H_{14}$ und $C_{11}H_{16}$ darstellt. An eine Trennung der beiden Verbindungen konnte bei den geringen zur Verfügung stehenden Mengen nicht gedacht werden.

3. Diphenacyl und Derivate.

Phenacylbenzoylessigäther.

$$C_6H_5.CO.\underset{\displaystyle CO_2C_2H_5}{CH}.CH_2.CO.C_6H_5$$

Dieser Ester entsteht durch Einwirkung von Bromacetophenon auf Natriumbenzoylessigäther:

$$C_6H_5.CO.\underset{\underset{CO_2C_2H_5}{|}}{CH}Na + C_6H_5.CO.CH_2Br =$$
$$C_6H_5.CO.\underset{\underset{CO_2C_2H_5}{|}}{CH}.CH_2CO.C_6H_5 + NaBr.$$

Trägt man Phenacylbromid in eine alkoholische Lösung des Natriumbenzoylessigäthers ein, so scheidet sich Bromnatrium ab und nach kurzem Erwärmen ist die Umsetzung beendigt. Giesst man das Reactionsproduct in Wasser, so sondert sich der Ester als schweres, braun gefärbtes Oel ab, das mit Aether extrahirt und mit kohlensaurem Kali getrocknet wird. Nach dem Abdestilliren des Aethers erstarrt der Rückstand zu einer Krystallmasse, die durch Waschen mit wenig Alkohol von geringen, öligen Bemengungen befreit wird.

Die neue Substanz ist unlöslich in Wasser, leicht löslich, besonders in der Wärme, in fast allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Besonders schön krystallisirt der Ester beim langsamen Verdunsten seiner Lösung in Aether oder Benzol-Ligroïn in grossen, durchsichtigen, wohlausgebildeten Krystallen, die bei 55—58° schmelzen und auch in vacuo nicht unzersetzt destillirbar sind.

0.1715 gr. Substanz gaben 0.464 gr. CO_2 und 0.09 gr. H_2O

	Gefunden:	Ber. für: $C_{18}H_{19}O_4$:
C	73.78%	73.55%
H	5.83 „	5.80 „

Verseifung des Esters

Während der Phenacylacetessigäther (s. o.) nach der Methode von *Ceresole* (l. c.) durch verdünntes, wässeriges Alkali glatt zu Phenacylacetessigsäure verseift wird, verläuft dieser Prozess beim Phenacylbenzoylessigäther in etwas complicirterer Weise. Bei letzterem Ester vollzieht sich die Einwirkung des Alkali nach zwei Richtungen hin. Ein Theil des Esters — und zwar die grössere Quantität — zerfällt in äquimolekulare Mengen Benzoylpropionsäure und Benzoësäure nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5.CO.\underset{\underset{CO_2C_2H_5}{|}}{CH}.CH_2.CO.C_6H_5 + 2\,KHO =$$
$$C_6H_5.CO_2K + C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CO_2K$$
$$+ C_2H_5.OH$$

Ein anderer Theil des Esters wird intermediär in die Diphenacylcarbonsäure (Phenacylbenzoylessigsäure) umgewandelt, die aber schon in alkalischer Lösung das freie Diphenacyl abscheidet:

$$C_6H_5.CO.\underset{\displaystyle CO_2\,C_2H_5}{\underset{|}{CH}}.CH_2.CO.C_6H_5 + KHO =$$

$$C_6H_5.CO.\underset{\displaystyle CO_2\,K}{\underset{|}{CH}}.CH_2.CO.C_6H_5 + C_2H_5OH.$$

$$C_6H_5.CO.\underset{\displaystyle CO_2\,K}{\underset{|}{CH}}.CH_2.CO.C_6H_5 + KHO =$$

$$C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CO.C_6H_5 + K_2CO_3.$$

Behandelt man feingepulverten Phenacylbenzoylessigäther mit etwas mehr als der theoretischen Menge 8procentiger Kalilauge unter Zugabe von etwas Alkohol, und lässt man das Gemisch unter häufigem Umschütteln 6—8 Tage bei Zimmertemperatur stehen, so spaltet sich der grössere Theil des Esters in äquimolekulare Mengen der Kalisalze der Benzoësäure und der Benzoylpropionsäure.

Die gelbgefärbte Lösung wird von dem ungelösten Rückstand abfiltrirt, sie enthält die Kalisalze letzgenannter Säuren. Durch Ansäuern fällt das Gemenge der beiden Säuren aus. Dieselben werden durch Destillation mit Wasserdampf getrennt. Im Destillat befindet sich die Benzoësäure, während im Rückstand die höchstens in Spuren flüchtige Benzoylpropionsäure bleibt.

Letztere wurde aus Wasser umkrystallisirt, woraus man sie in mehrere Centimeter langen Spiessen erhält

0.164 gr. Substanz gaben 0.403 gr. CO_2 und 0.085 gr. H_2O

	Gefunden:	Ber. für $C_{10}H_{10}O_3$:
C	67.02%	67.41%
H	5.76 „	5.61 „

Der bei der Verseifung ungelöst bleibende Rückstand enthält neben etwas unverändertem Ester das

Diphenacyl.

$C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CO.C_6H_5$.

(syn.: Diphenyläthylendiketon, Dibenzoylaethan, Phenacylacetophenon.)

Durch Behandlung mit wenig Essigäther in der Kälte geht der Ester in Lösung. Das ungelöst zurückbleibende Diketon krystallisirt man zur vollständigen Reinigung aus Alkohol oder Benzol-Ligroïn um. Ich erhielt es so in grossen, weissen, zu Drusen vereinigten Nadeln oder Spiessen, die sich leicht in Chloroform und Benzol, schwer in Alkohol, Aether, Ligroïn und Essigäther lösen. Die Ausbeute beträgt 20—25 pCt. vom Gewichte des angewandten Esters. Das Diphenacyl schmilzt bei 144—145° und destillirt in kleinen Mengen vollkommen unzersetzt. Es zeigt eine charakteristische Farbenreaktion. Erhitzt man eine kleine Menge desselben mit conc. Schwefelsäure, so erhält man eine smaragdgrüne, blau fluorescirende Lösung.

I. 0.1615 gr. Substanz = 0.4775 gr. CO_2 und 0.088 gr. H_2O.
0.163 gr. „ = 0.4835 gr. CO_2 und 0.089 gr. H_2O.

	Gefunden:		Ber. für $C_{16}H_{14}O_2$:
	I.	II.	
C	80.89%	80.63%	80.67%
H	6.07 „	6.05 „	5.88 „

Das Diphenacyl erwies sich durchaus identisch mit dem von *Nölting* und *Kohn*[1]) *Claus*[2]) und *Hollemann*[3]) dargestellten Dibenzoylaethan.

Diphenacyldihydrazon.

$$C_6H_5 . C . CH_2 . CH_2 . C . C_6H_5$$
$$\ddot{N}_2H . C_6H_5 \quad \ddot{N}_2H . C_6H_5$$

Phenylhydrazin verbindet sich mit dem Diketon in ätherischer oder Benzollösung in der Kälte nicht. Erhitzt man aber letzteres mit überschüssigem Phenylhydrazin kurze Zeit zum Sieden und setzt nach dem Erkalten etwas Eisessig zu, so gesteht die Flüssigkeit nach kurzer Zeit zu einem Krystallbrei.

Nach dem Abfiltriren und Waschen mit Alkohol krystallisirt man die Substanz aus letzterem Lösungsmittel um und erhält sie so in feinen, weissen Nadeln, die sich bei 170° schwärzen, gegen 180° schmelzen und sich leicht in Aether, Benzol und heissem Eisessig lösen. Das Hydrazon verharzt in ungereinigtem Zustande, besonders im Lichte sehr rasch.

---

[1]) Ber. chem. Ges. XIX, 146.
[2]) „ „ „ XX, 1374.
[3]) „ „ „ XX, 3359.

0.2945 gr. Substanz gaben 34.4 $^{cm^3}$ N bei T = 20° und B = 748 ^{mm}.

Gefunden: Ber. für $C_{28}H_{26}N_4$:

N = 13.14% 13.39%.

Diphenacyldioxim.

$$\underset{}{C_6H_5}\,.\,\underset{\overset{\|}{N(OH)}}{C}\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,\underset{\overset{\|}{N(OH)}}{C}\,.\,C_6H_5$$

entsteht bei halbstündigem Kochen des Diketons mit überschüssigem freiem Hydroxylamin in verdünnt alkoholischer Lösung. Die anfangs gelbe Flüssigkeit wird zuletzt farblos.

Beim Eingiessen in Wasser scheidet sich die neue Verbindung in weissen, krystallinischen Flocken aus. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wurde das Oxim in glänzenden, weissen Nadeln oder langgestreckten Blättern vom Schmelzpunkt 203–204° erhalten, die sich schwer in Benzol und Ligroïn, leicht in Eisessig, Alkohol, Aether, freiem Alkali und Mineralsäuren lösen.

0.28 gr. Substanz gaben 25 $^{cm^3}$ N bei T = 18° u. B = 749 ^{mm}.

Gefunden: Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O_2$:

N = 10.16% 10.44%.

Phenylacetylenbenzoylessigsäure.

$$C_6H_5\,.\,CO\,.\,\underset{\overset{|}{CO_2H}}{CH}\,.\,C \equiv C\,.\,C_6H_5$$

Erhitzt man den Phenacylbenzoylessigäther mit alkoholischem Kali, so entsteht unter Abspaltung von Wasser und Alkohol das Kaliumsalz einer Säure von der Zusammensetzung $C_{17}H_{12}O_3$, welche sich ganz wie die auf dieselbe Art aus dem Phenacylacetessigäther entstandene Phenylacetylenacetessigsäure $C_{12}H_{10}O_3$ (s. o.) verhält.

Wie diese ist die neue Säure eine ungesättige Ketonsäure, die sich bei der Behandlung mit Mineralsäuren in eine Furfurancarbonsäure umlagert. Die Einwirkung des alkoholischen Kalis auf den Ester lässt sich, wenn man die Eigenschaften der so entstehenden Säure und ihre eigenthümliche Umlagerung unter dem Einflusse von Mineral-Säuren berücksichtigt, durch folgende Formelgleichung ausdrücken:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . CO . CH . CO_2C_2H_5 + KHO \\ C_6H_5 . CO . CH_2 \end{array} = H_2O + C_2H_5OH + \begin{array}{l} C_6H_5 . CO . \dot{C}H . CO_2K \\ C_6H_5 . C\equiv\dot{C} \end{array}$$

Ich bezeichne die neue Substanz als Phenylacetylenbenzoylessigsäure. Auch bei der Destillation des Phenacylbenzoylessigesters beobachtete ich die Bildung dieser Säure. Ihre Entstehung auf diesem Wege ist leicht verständlich unter der Voraussetzung, dass sich bei der Destillation unter Wasserabspaltung zuerst der Ester der Phenylacetylenbenzoylessigsäure bildet, worauf das frei gewordene Wasser die Verseifung des Esters bewirkt.

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . CO . CH . CO_2C_2H_5 \\ C_6H_5 . CO . CH_2 \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5 . CO . CH . CO_2C_2H_5 \\ C_6H_5 . C\equiv\dot{C} \end{array} + H_2O$$

$$= \begin{array}{l} C_6H_5 . CO . CH . CO_2H \\ C_6H_5 . C\equiv\dot{C} \end{array} + C_2H_5 . OH.$$

Die Säure geht, annalog der Phenylacetylenacetessigsäure beim Erhitzen mit Mineralsäuren in ein Furfuranderivat über. (s. Furfuransynthesen). Zur Darstellung der Phenylacetylenbenzoylessigsäure verfährt man in folgender Art:

Eine heisse alkoholische Lösung des Phenacylbenzoylessigäthers reagirt mit überschüssigem, concentrirtem alkoholischem Kali unter starker Erwärmung. Nach kurzer Zeit ist die Mischung zu einem Krystallbrei des gelbgefärbten Kaliumsalzes der neuen Säure erstarrt. Durch Waschen mit Alkohol und Aether wird dasselbe gereinigt und in heissem Wasser gelöst. Auf Zusatz von Salzsäure fällt die Ketonsäure als schwerer, gelber Niederschlag aus, der aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt wird. Die Ausbeute beträgt 80—85 pCt. der Theorie.

Dieselbe Säure erhält man auch direct bei der Destillation des Phenacylbenzoylessigesters im lufsverdünnten Raume (bei 40 mm Druck) als eine bei 270—280° siedende, schnell krystallinisch erstarrende Masse, die durch Behandeln mit Aether und Umkrystallisiren aus Alkohol in reinem Zustande dargestellt werden kann. Die Ausbeute beträgt nur 20 pCt. der theoretischen Menge. Der grössere Theil des Esters verwandelt sich in eine nicht flüchtige, feste, pechartige Masse. Die Phenylacetylenbenzoylessigsäure ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich

in Ligroïn, ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig. Sie krystallisirt in seideglänzenden Nadeln (aus Benzol in Blättchen) von leuchtend gelber Farbe. Die gelbe Farbe ist jedenfalls der Substanz eigenthümlich, denn sie ändert sich auch nach vielfachem Umkrystallisiren nicht in ihrer Intensität, desgleichen sind auch die meisten Salze der Säure gelb.

Die Verbindung schmilzt bei 135° und destillirt bei vorsichtigem Erhitzen in kleinen Mengen unter geringer Zersetzung.

0·173 gr. Substanz = 0·4905 gr. CO_2 und 0·0725 gr. H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{12}O_3$:
C 77·33%	77·27%
H 4·65 „	4·54 „

Die Säure bildet mit Brom nur ein Substitutionsproduct, in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 200° krystallisirend; Additionsproducte konnten auf keine Weise erhalten werden. Der Reduction, sowohl in saurer wie in alkalischer Lösung, setzt die Säure grossen Widerstand entgegen. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Lösung der Säure in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff und Eintragen der Flüssigkeit in gekühlten Methylalkohol nach der Methode von A. v. Baeyer[1]) gewann ich einen Methylester, in orange gefärbten Nadeln krystallisirend, der sich jedoch chlorhaltig erwies.

Hydroxylamin liefert ein Oxim, das ich aber bis jetzt nicht in reinem Zustande isoliren konnte.

Das Kaliumsalz ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, leichter in heissem. Es krystallisirt in gelben, äusserst dünnen, langen, biegsamen Nadeln oder Fäden, die zwei Moleküle Krystallwasser enthalten.

0·22 gr. Substanz verloren beim Trocknen 0·0235 gr. H_2O.
0·2885 gr. „ gaben 0·074 gr. K_2SO_4.

Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{11}O_3K_2H_2O$
H_2O 10·75%	10·65%
K 11·49 „	11·53 „

In heissem Alkohol ist das Kalisalz ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus in gelben, kurzen Nadeln. In überschüssigem Alkali ist es vollkommen unlöslich. Eine wässerige Lösung des Kalisalzes gibt mit Calciumchlorid und Baryum-

[1]) Ann. Chem. Pharm. **245**, 140.

chlorid gelbe, flockige, vollkommen unlösliche Niederschläge, Mangansulfat und Quecksilberchlorid erzeugen voluminöse, chamoisfarbige Fällungen, mit Kupfersulfat entsteht ein gelbgrüner, mit Silbernitrat ein gelber, rasch sich schwärzender Niederschlag.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phenylacetylenbenzoylessigsäure.

Ueberschüssiges Phenylhydrazin wurde mit der Säure eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Erhalten die homogene dickflüssige Masse vorsichtig mit Eisessig versetzt. Durch Umrühren und Schütteln befördert man die Ausscheidung des Hydrazons als gelbe, krystallinische Masse. Der Körper ist unlöslich in Wasser, löslich in den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, lässt sich aber aus keinem derselben umkrystallisiren, sondern verharzt vollständig. Der Schmelzpunkt liegt unscharf bei 100°. Eine Stickstoffbestimmung, welche, da die Substanz nicht gereinigt werden konnte, keine gut stimmenden Zahlen gab, deutet darauf hin, dass zwei Moleküle Phenylhydrazin unter Abspaltung zweier Moleküle Wasser auf die Säure eingewirkt haben. Da sich die Verbindung in Alkali unlöslich zeigte, demnach die Carboxylgruppe mit dem Phenylhydrazin reagirt haben musste, so ist es wahrscheinlich, dass der Prozess nach folgender Gleichung verlaufen ist:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C\vdots C \\ \quad\quad | \\ C_6H_5.CO.CH.CO_2H \end{array} + 2C_6H_5NH.NH_2$$

$$= \begin{array}{l} C_6H_5.C\vdots C \\ C_6H_5.\overset{\cdot\cdot}{C}.\dot{C}H.CON_2H_2.C_6H_5 + 2H_2O \\ \quad\quad \overset{\cdot\cdot}{N}_2H.C_6H_5. \end{array}$$

0·2855 gr. Substanz gaben 29 $^{cm\,3}$ N bei T = 18° und B = 738 mm.

Gefunden:	Berechnet für $C_{29}H_{24}N_4O$:
N_2 11·4%	12·7%.

III. γ-Ketonsäuren.

Wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, gelingt es, die γ-Ketonsäuren von der allgemeinen Formel $R.CO.\underset{|}{CH}.\underset{|}{CH}.COOH$ in Oxythiophen- und Thiophenderivate überzuführen (siehe auch den Absatz: Thiophensynthesen). Da die Zahl der bekannten γ-Ketonsäuren eine beschränkte ist, so war es wünschenswerth, um die allgemeine Giltigkeit der erwähnten Synthesen zu zeigen, einige neue Repräsentanten dieser Körperklasse darzustellen, über deren Entstehung und Eigenschaften nachstehend berichtet werden soll.

1. γ-Ketonsäuren aus Natriummalonsäureäther und Phenacylbromid.

C. A. *Bischoff*[1]) machte vor längerer Zeit eine kurze Mittheilung über die aus Bromacetophenon und Natriummalonsäureäther entstehende β-Benzoylisobernsteinsäure, ohne jedoch diese Säure und ihre Abkömmlinge eingehender zu studiren. Im Einverständnisse mit Herrn *Bischoff* habe ich die Untersuchung dieser Säure wieder aufgenommen.

Lässt man Bromacetophenon auf Natriummalonsäureester einwirken, so bildet sich β-Benzoylisobernsteinsäureester nach der Gleichung:

$$C_6H_5\,CO\,CH_2\,Br + Na\,CH\begin{matrix}CO_2\,C_2\,H_5\\CO_2\,C_5\,H_5\end{matrix}$$

$$= C_6\,H_5\,CO\,CH_2\,CH\begin{matrix}CO_2\,C_2\,H_5\\O_2\,C_2\,CH_5\end{matrix} + Na\,Br$$

Bei dieser Redaction bildet sich zugleich durch Umlagerung des Natriummalonsäureesters in Dinatriummalonsäureester und Einwirkung von Bromacetophenon Diphenacylmalonsäureester[2]) nach der Gleichung:

---

[1]) Ber. chem. Ges. XVI. 1044.

[2]) *Kues und Paal:* Ber. chem. Ges. XIX. 3144. *Paal und Strasser:* Ber chem. Ges. XX. 2756.

$$2\,CHNa\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\CO_2C_2H_5\end{matrix} + 2\,C_6H_5CO\,CH_2Br$$

$$= (C_6H_5CO\,CH_2)_2C\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\CO_2C_2H_5\end{matrix} + CH_2\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\CO_2C_2H_5\end{matrix} + 2\,Na\,Br$$

Behandelt man das Reactionsproduct, ein gelbes, schweres Oel mit kalter, verdünnter Kalilauge, so wird der Benzoylisobernsteinsäureester verseift, während der Diphenacylmalonsäureester ungelöst zurückbleibt. Die aus der alkalischen Lösung abgeschiedene Benzoylisobernsteinsäure geht beim Erhitzen unter Abspaltung von Kohlensäure glatt in die Benzoylpropionsäure über.

β-Benzoylisobernsteinsäure.

$$C_6H_5.\,CO\,.CH_2\,.\,CH\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix}$$

Man trägt ein Molekül Bromacetophenon in eine kalte alkoholische Lösung von einem Molekül Natriummalonsäureester ein. Sogleich beginnt die Reaction und ist in wenigen Minuten beendet. Man giesst die Masse in Wasser und extrahirt das sich ausscheidende schwere Oel mit Aether. Nach dem Verdunsten des letzteren wird das Reactionsprodukt mit etwas mehr als der berechneten Menge sechsprozentiger Kalilauge zusammengebracht und unter mehrmaligen Umschütteln einen Tag stehen gelassen. Die alkalische Lösung trennt man von der Diphenacylmalonsäure durch Filtration. Auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure scheidet sich die Benzoylisobernsteinsäure in gelblichen krystallinischen Flocken ab. Eine geringe Menge der Säure bleibt in der Mutterlauge gelöst und kann daraus durch Extraction mit Aether gewonnen werden. Die Verbindung wird durch Umkrystallisiren aus Eisessig und hierauf aus Wasser gereinigt und krystallisirt aus letzterem in feinen weissen, kugelig gruppirten Nädelchen. Sie ist leicht löslich in Aether, Alkohol, kochendem Wasser, heissem Eisessig, fast unlöslich in Benzol und Ligroin. Die Säure verbindet sich unter Wasserabspaltung mit Hydroxyllamin und Phenylhydrazin und geht beim Erhitzen mit Phosphorpentasulfid und Phosphortrisulfid unter

Kohlensäureabspaltung in Phenylthiophen über (s. u.) Sie schmilzt unter heftigem Aufschäumen bei 178°—179°.

Die Analyse ergab:

0.233 gr. Substanz gaben bei der Verbrennung 0.5968 gr. CO_2 und 0.1368 H_2O

Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_{10}O_5$
C = 69.84 %	C = 69.69 %
H = 6.06 „	H = 6.52 „

Das neutrale Ammonsalz entsteht beim Auflösen der Säure in verdünntem, wässerigem Ammoniak und Kochen der Lösung bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches.

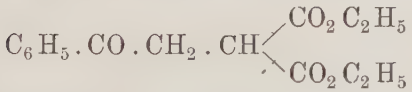
Das neutrale Silbersalz erhält man aus dem neutralen Ammonsalz auf Zusatz von Silbernitrat als weissen krystallinischen, ziemlich lichtbeständigen Niederschlag. Derselbe ist schwer löslich in kochendem Wasser und scheidet sich daraus in Form weisser Nädelchen ab.

Die Silberbestimmung ergab:

0.1635 gr. Substanz gaben 0.0815 Ag.

Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_8O_5Ag_2$
Ag = 49.84 %	49.54 %.

β-Benzoylisobernsteinsäurediäthyläther.



Die Säure wird in wenig absolutem Alkohol gelöst und das halbe Volumen concentrirte Schwefelsäure vorsichtig zugegeben. Die Mischung erwärmt sich und muss einige Zeit stehen gelassen werden. Dann wird die Masse in Wasser gegossen und mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung wird mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach Verdunstung des Aethers hinterbleibt der Ester als schwach gelblich gefärbtes, dickes Oel, das sich bei der Destillation theilweise zersetzt.

Phenylhydrazon der Benzoylisobernsteinsäure.

$$C_6H_5C - CH_2 - CH(CO_2H)_2$$
$$\|$$
$$N_2H - C_6H_5$$

Diese Verbindung fällt auf Zusatz von Phenylhydrazin in geringem Ueberschuss zu einer gesättigten ätherischen Lösung der Benzoylisobernsteinsäure in feinen, weissen, zu Büscheln vereinigten Nadeln aus. Sie ist schwer löslich in Aether, fast unlöslich in Benzol, leicht löslich in kohlensaurem Alkali, Mineralsäuren und verdünntem Alkohol; aus letzterem Lösungsmittel krystallisirt sie in langen, weissen Nadeln. Die Substanz schmilzt unter starker Gasentwicklung bei 120°.

0.092 gr. Substanz gaben bei der Stickstoffbestimmung 7.2 ccm Stickstoff bei 12° Temperatur und 733 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{16}N_2C_4$
$N = 8.96\,\%$	$8.97\,\%$.

Oxim der Benzoylisobernsteinsäure.

Die Oximidoverbindung konnte in reinem Zustand nicht erhalten werden. Löst man das neutrale Ammonsalz in wenig Wasser und fügt salzsaures Hydroxylamin hinzu, so entsteht kein Niederschlag und auch durch Aether konnte der Lösung kein Körper entzogen werden. Beim Eindampfen der Lösung tritt Zersetzung ein. Die Oximidoverbindung ist aber jedenfalls in der wässerigen Lösung vorhanden.

Benzoylpropionsäure

$$C_6H_5 . CO . CH_2 . CH_2 . CO_2H$$

Dieselbe entsteht beim Erhitzen der Benzoylisobernsteinsäure über ihren Schmelzpunkt, indem man so lange vorsichtig erwärmt, als noch Kohlensäureentwicklung stattfindet:

$$C_6H_5CO\,CH_2\,CH\begin{matrix}\diagup\,CO_2H\\ \diagdown\,CO_2H\end{matrix} = C_6H_5CO\,CH_2\,CO_2H + CO_2$$

Beim Erkalten krystallisirt die Säure in langen concentrisch gruppirten Nadeln, die in wenig kochendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle gelöst werden. Aus der wässerigen Lösung krys-

tallisirt die Benzoylpropionsäure in prachtvollen, glänzenden, mehrere Centimeter langen, weissen, flachen Nadeln oder Blättern. Sie schmilzt scharf bei 116°.

Von *Burcker* [1]) und von *v. Pechmann* [2]) ist diese Säure schon früher auf anderem Wege dargestellt worden.

Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt verwandelt sich die Benzoylpropionsäure zum Theil in eine schon von *Burcker* und *v. Pechmann* (loc. cit.) beobachtete rothe Substanz. Sie verbindet sich mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin unter Wasserabspaltung ebenso wie die Benzoylisobernsteinsäure. Beim Erhitzen mit Phosphorpentasulfid oder Phosphortrisulfid geht sie in Phenylthiophen und Phenylthiënol über.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

0.1911 gr. Substanz gaben 0.473 gr. CO_2 und 0.0973 gr. H_2O

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_{10}O_3$
C = 87.50 %	C = 67.41 %
H = 5.65 „	H = 5.61 „

Ein merkwürdiges Verhalten zeigt die Benzoylpropionsäure gegen alkoholisches Ammoniak. Ich muss mich indessen darauf beschränken, nur die äusseren Eigenschaften der entstandenen Reactionsprodukte zu beschreiben, da wegen der geringen Ausbeute eingehende Untersuchungen nicht ausgeführt werden konnten. Erhitzt man die Säure mit concentrirtem, alkoholischem Ammoniak mehrere Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 100°—180°, so bemerkt man im Rohr die Ausscheidung eines Gemenges zweier, wie sich herausstellte stickstoffhaltiger, schön krystallisirender Körper, während die Hauptmenge der Säure in dem Alkohol als harzige Masse gelöst bleibt. Die beiden Körper kann man durch Kochen mit Essigsäure von einander trennen. Der eine löst sich und fällt aus der Lösung auf Zusatz von Wasser in gelben krystallinischen Flocken aus. Er ist löslich in kochendem Alkohol und krystallisirt aus wenig Eisessig in schönen canariengelben Nadeln.

Der in der Essigsäure ungelöst zurückbleibende Körper krystallisirt in schönen dunkelblauen Blättchen mit kantharidengrünem Metallglanz. Er sublimirt zum Theil unzersetzt und

---

1) Ber. chem. Ges. XIV. 365 Bullet. soc. chim. XXXV. 17.

2) Berl. chem. Ges. XV. 889.

verwandelt sich beim Erhitzen in einen dunkelpurpurrothen Dampf, der sich an den Wänden des Gefässes als blauer Anflug verdichtet. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, Salzsäure, Natronlauge, Schwefelkohlenstoff und Benzol, fast unlöslich in Alkohol, Essigsäure und Amylalkohol. Ziemlich leicht löst sie sich in kochendem Anilin und kann daraus umkrystallisirt werden. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit gelber Farbe, giebt man zu der Lösung tropfenweise Wasser, so färbt sie sich anfangs grün, später prachtvoll blau. Nach längerem Stehen setzt sich der ursprüngliche Körper in blauen Flocken wieder ab und die Flüssigkeit wird farblos.

Das Silbersalz der Benzoylpropionsäure $C_{10}H_9O_3$ Ag. fällt auf Zusatz von Silbernitrat zu der wässerigen Lösung des Ammonsalzes als weisser, schwerer Niederschlag aus, der sich aus kochendem Wasser, in dem er ziemlich schwer löslich ist, in krystallinischen Flocken abscheidet. Beim Auflösen in heissem Wasser wird ein Theil des Salzes unter Schwärzung zersetzt.

Die Silberbestimmung ergab:

0.141 gr. Substanz gaben 0.053 Ag.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_9O_3$ Ag.:
Ag. = 37.58%	Ag. = 37,89%.

Phenylhydrazon der Benzoylpropionsäure.

$$C_6H_5CH_2CH_2CO_2H$$
$$\|$$
$$N_2H - C_6H_5$$

Dieselbe wird nach dem bei der Benzoylisobernsteinsäure angegebenen Verfahren dargestellt. Sie krystallisirt in weissen, seideglänzenden, zu Büscheln vereinigten Nädelchen, die sich schon nach kurzer Zeit gelb färben und sich allmählich in ein gelbes Harz verwandeln. Die Substanz ist leicht löslich in kohlensauren Alkalien, Mineralsäuren, Alkohol, Benzol, ziemlich schwer löslich in Aether. Beim Auflösen tritt jedoch stets unter Wasserabspaltung und Bildung des erwähnten gelben Harzes Zersetzung ein. Der Schmelzpunkt liegt bei 63°—65°.

Bei der Stickstoffbestimmuug gaben 0.1212 gr. Substanz 12 ccm Stickstoff bei 26° Temperatur und 738 mm Druck

Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2O_2$
N = 10.67%	N = 10.44%

Oxim der Benzoylpropionsäure.

$C_6H_5C(N.OH)CH_2CH_2CO_2H$

Das Oxim entsteht aus dem Ammonsalz der Benzoylpropionsäure durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin nach der Gleichung:

$$C_6H_5COCH_2CH_2CO_2NH_4 + NH_2OH.HCl$$
$$= C_6H_5C(N-OH)CH_2CH_2CO_2H + H_2O + NH_4Cl$$

Zu der ziemlich concentrirten wässerigen Lösung des Ammonsalzes wird überschüssiges salzsaures Hydroxylamin in der Kälte zugesetzt. Sogleich oder nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung von schwach gelb gefärbten, glänzenden Blättchen der Oximidoverbindung. Die Substanz ist löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Essigsäure, Mineralsäure, in Auflösungen von kohlensaurem Natron und freiem Alkali. Bei vorsichtigem Erwärmen lässt sie sich aus Wasser oder verdünntem Alkohol in glänzenden Blättchen umkrystallisiren. Die Verbindung erweicht bei 95° und schmilzt vollständig bei 128°.

Bei der Stickstoffbestimmung gaben 0.1411 gr. Substanz 8.5 ccm Stickstoff bei 16° Temperatur und 740 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_{11}NO_3$
$N = 7.12\,\%$	$N = 7.25\,\%$.

2. γ-Ketonsäuren aus Natriumaethylmalonsäureäther und Phenacylbromid.

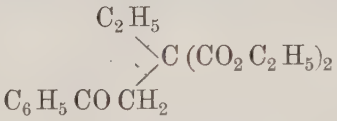
Die schon erwähnte β-Benzoylisobernsteinsäure entsteht, wie zuerst *C. A. Bischoff* (l. c.) gezeigt hat, durch Einwirkung von Bromacetophenon (Phenacylbromid) auf Natriummalonsäureester. Es war zu erwarten, dass durch Behandlung der Natriumverbindungen von monoalkylsubstituirten Malonsäureestern mit Phenacylbromid eine Reihe neuer Alkylabkömmlinge der Benzoylisobernsteinsäure nach folgender Gleichung entstehen würden:

$$\begin{matrix} R \\ Na \end{matrix}\!\!>\!C(CO_2C_2H_5) + C_6H_5COCH_2Br$$
$$= \begin{matrix} R \\ C_6H_5CO.CH_2 \end{matrix}\!\!>\!C(CO_2C_2H_5) + NaBr$$

(R = Alkyl.)

In der That gelangte ich durch Umsetzung von Natriumäthylmalonsäureester mit Bromacetophenon zum β-Benzoyl-α-äthylisobernsteinsäureester, aus diesem durch Verseifung zur freien Säure, die beim Erhitzen in β-Benzoyl-α-äthylpropionsäure und Kohlendioxyd zerfällt.

β-Benzoyl-α-äthylisobernsteinsäureäther.



(Phenacyläthylmalonsäureäther).

Ich versuchte anfangs diesen Ester durch Einwirkung von Bromacetophenon auf die alkoholische Lösung des Natriumäthylmalonsäureesters darzustellen. Das Reactionsproduct stellte ein dickes Oel dar, aus dem sich bei längerem Stehen geringe Mengen eines bromhaltigen Körpers in kleinen Nadeln abschieden. Bei der Verseifung des Oels mit alkoholischem Kali bildete sich, neben geringen Mengen der gesuchten Benzoyläthylisobernsteinsäure (ungefähr 4—6 pCt. der Theorie), der Hauptmenge nach eine in Wasser leicht lösliche, krystallisirte Säure, ausserdem in nicht unbeträchtlicher Quantität ein in wässrigem, kohlensaurem Alkali unlösliches Harz.

Die wasserlösliche Säure krystallirt aus heissem Benzol in prächtigen, seidenglänzenden flachen Nadeln, die bei 111—112° schmelzen und dabei in Buttersäure und Kohlensäure zerfallen. Die Säure ist mithin identisch mit der Aethylmalonsäure.

0.183 gr. Substanz gaben 0.3031 gr. CO_2 und 0.0995 gr. H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_5H_8O_4$
C	45.19%	45.45%
H	6.03 „	6.06 „

Die Reaction ist also nur zum geringsten Theil in der erwünschten Weise verlaufen. Weit besser gestaltet sich das Resultat bei Anwendung von Aether statt Alkohol. Die berechnete Menge Natrium (in Drahtform) wurde in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben mit absolutem Aether übergossen (4—5fache Menge vom Volum des anzuwendenden Aethylmalonsäureäthers) und dann unter guter Kühlung der Ester in kleinen

Antheilen zugegossen. Bald beginnt die Ausscheidung der Natriumverbindung in kleinen weissen Nädelchen. Nach 1—2stündigem Erwärmen ist die Umsetzung beendet. Hierauf wurde das Phenacylbromid eingetragen, wobei zur Mässigung der Reaction, die sich in wenigen Minuten vollzieht, gekühlt werden muss. Der Kolbeninhalt wird mit Wasser versetzt, die ätherische Lösung abgehoben, getrocknet und das Lösungsmittel abdestillirt. Der neue Ester hinterbleibt als gelbliches, dickflüssiges Oel von schwach ätherischem Geruch, das sich völlig bromfrei erwies.

Ganz rein und farblos erhielt ich den Ketonsäureäther durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die alkoholische Lösung der Benzoyläthylisobernsteinsäure (s. u.)

Die auf die eine oder andere Art dargestellte Verbindung konnte nicht zum Krystallisiren gebracht werden. Sie löst sich in den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und destillirt, selbst im luftverdünnten Raum, nur unter starker Zersetzung.

I. 0.2531 gr. Substanz = 0.6159 gr. CO_2 u. 0.1673 gr. H_2O.
II. 0.206 gr. Substanz = 0.5048 gr. CO_2 u. 0.1365 gr. H_2O.

	Gefunden: I. Ausgangsproduct	II. Aus Benzoyläthyl-isobernsteinsäure	Berech. für $C_{17}H_{22}O_5$
C	66.36%	66.42%	66.66%
H	7.34 „	7.36 „	7.19 „

β-Benzoyl-α-äthylisobernsteinsäure.

$$C_6H_5.CO.CH_2 \\ CH_3.CH_2 \Big> C(CO_2H)_2$$

(Phenacyläthylmalonsäure).

Trägt man den vorstehend beschriebenen Ester in concentrirtes, überschüssiges alkoholisches Kali ein, so scheidet sich das Kaliumsalz der neuen Ketonsäure nach und nach aus, bis zuletzt die ganze Masse in einen Krystallbrei verwandelt wird. Die Verseifung wird zweckmässig durch Erwärmen auf dem Wasserbade vollendet. Durch Absaugen und Waschen mit Alkoholäther lässt sich das Reactionsproduct leicht in reinem Zustande erhalten. Beim Ansäuern der wässrigen Lösung des

Kaliumsalzes scheidet sich die Säure anfangs in feinen Oeltröpfchen ab, die bald krystallinisch erstarren. Die alkoholisch-ätherische Mutterlauge enthält noch geringe Mengen des Kaliumsalzes gelöst. Durch Zusatz von Wasser, Verdampfen des überschüssigen Alkohols und Aethers, Filtriren und Ansäuern der alkalischen Lösung gelingt es, die letzten Reste der Säure in Form eines langsam erstarrenden Syrups abzuscheiden, der zur weiteren Reinigung 1—2 Mal mit Sodalösung aufgenommen, filtrirt und wieder gefällt wird.

Die Benzoyläthylisobernsteinsäure ist fast unlöslich in Ligroïn, schwer löslich in heissem Wasser und Benzol, leicht löslich in Aether, Alkohol, Eisessig und Chloroform. Aus den meisten Lösungsmitteln krystallisirt sie in Form feiner weisser Nädelchen oder in langgestreckten Blättern. Aus Chloroform-Ligroïn scheidet sie sich, bei langsamer Verdunstung in ziemlich grossen, kreuzförmig angeordneten vierseitigen Prismen mit schiefer Endfläche aus, die Krystall-Chloroform enthalten und beim Liegen an der Luft nach kurzer Zeit verwittern.

Die Säure schmilzt bei 150°, indem sie dabei in Benzoyläthylpropionsäure und Kohlensäure zerfällt. Gegen concentrirte Schwefelsäure erwies sich die Substanz sehr beständig, nach halbstündigem Erwärmen der schwefelsauren Lösung auf dem Wasserbade konnte der grösste Theil der Säure unverändert zurückgewonnen werden.

Phosphorpentachlorid verwandelt sie in das durch Wasser leicht zerlegbare Dichlorid.

I. 0.184 gr. Substanz = 0.42 gr. CO_2 und 0.093 gr. H_2O
II. 0.1935 gr. Substanz = 0.4406 gr. CO_2 und 0.0998 gr. H_2O
III. 2055 gr. Substanz = 0.4695 gr. CO_2 und 0.105 gr. H_2O

	Gefunden: I.	II.	III. Nach Behandlung mit conc. H_2SO_4	Berechnet für $C_{13}H_{14}O_5$
C	62.24%	62.09%	62.31%	62.40%
H	5.61 „	5.73 „	5.68 „	5.60 „

Das Ammoniumsalz, $C_{13}H_{12}O_5(NH_4)_2$, scheidet sich beim Concentriren der wässerigen Lösung amorph ab, auf Zusatz von Wasser tritt theilweise Dissociation ein.

Das Kaliumsalz $C_{13}\ H_{12}\ O_5\ K_2$, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol und krystallisirt aus letzterem in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen.

Das Calciumsalz, $C_{13}H_{12}\ O_5\ Ca.\ H_2O$, dargestellt durch Kochen der Säure mit in Wasser suspendirtem kohlensaurem Kalk, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen Blättchen.

0.3715 gr. Substanz gaben beim Trocknen 0.0242 gr. H_2O.
0.2665 gr. Substanz gaben 0.0512 gr. Ca. O.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}\ H_{12}\ O_5\ Ca.\ H_2O$
H_2O	6.52%	6.12%
Ca	13.72 „	13.89 „

Das Silbersalz ist ziemlich leicht löslich in heissem Wasser und krystallisirt daraus in grossen, lichtbeständigen Blättern.

Diäthylester (s. o).

Hydrazon der Benzoyläthylisobernsteinsäure.

$C_{25}\ H_{26}\ N_4\ O_3$.

Phenylhydrazin wirkt auf die Säure nach folgender Gleichung ein:

$$2\ C_6\ H_5\ N_2\ H_3 + C_{13}\ H_{14}\ O_5 = C_{25}\ H_{26}\ N_4\ O_3 + 2\ H_2\ O.$$

Es treten also zwei Moleküle Hydrazin unter Abspaltung zweier Moleküle Wasser in die Säure ein. Das neue Hydrazon besitzt noch saure Eigenschaften. Erhitzt man es über seinen Schmelzpunkt, so geht es unter Kohlensäureabspaltung in eine Substanz über, die sich weder in ätzendem, noch in kohlensaurem Alkali löst. Dieses Verhalten berechtigt zu der Annahme, dass das eine Molekül Phenylhydrazin unter Wasseraustritt mit einer Carboxylgruppe in Verbindung getreten ist. Dem Hydrazon kommt demnach mit Wahrscheinlichkeit folgende Constitutionsformel zu:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . \underset{\cdot\cdot}{C} . CH_2 . \underset{\cdot}{C} < \begin{array}{l} COOH \\ CO . N_2H_2 . C_6H_5. \end{array} \\ C_6H_5 . N_2H \qquad C_2H_5 \end{array}$$

Zur Darstellung dieses Körpers wurde die Lösung der Säure in Eisessig mit überschüssigem Phenylhydrazin kurze Zeit gekocht. Beim Eingiessen der erkalteten Lösung in Wasser schied sich das Hydrazon als krystallinisch erstarrende Masse ab, die

zur Reinigung mit Sodalösung aufgenommen, von unlöslichen Beimengungen abfiltrirt und wieder ausgefällt wurde. Aus Benzoyl-Ligroïn bekamen wir die Substanz in zu Kugeln gruppirten, feinen, weissen Nädelchen vom Schmelzpunkt 132°, die sich in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht lösen und, längere Zeit dem Lichte ausgesetzt, verharzen.

0.1262 gr. Substanz gaben 0.3232 gr. CO_2 und 0.0634 gr. H_2O
0.2342 gr. Substanz gaben 26.8^{cm} N bei T = 17° u. B = 750^{mm}.

	Gefunden	Ber. für $C_{25}H_{26}N_4O_3$
C	69.82 %	69.77 %
H	5.58 „	6.05 „
N	13.10 „	13.02 „

Es gelingt nicht, ein Hydrazon durch Zusammenbringen der Componenten in ätherischer Lösung herzustellen. In diesem Falle scheidet sich, ohne dass Wasserabspaltung eintritt, ein in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 102—103° krystallisirendes Hydrazinsalz aus, das schon durch Wasser zerlegt wird und im Lichte rasch verharzt.

β-Benzoyl- α-äthylpropionsäure.

$$C_6H_5.CO.CH_2 > CH.COOH,$$
$$CH_3.CH_2$$

(Phenacyläthylessigsäure.)

Diese Säure entsteht durch Erhitzen der Dicarbonsäure über ihren Schmelzpunkt. Die beim Erkalten fest werdende Schmelze behandelt man mit Sodalösung, wobei sich alles bis auf eine kleine Quantität einer lactonartigen Substanz löst, filtrirt und fällt die Säure mit verdünnter Schwefelsäure als dickes Oel, das nach einiger Zeit krystallinisch wird. Sie krystallisirt am besten bei langsamem Eindunsten ihrer Lösungen in Eisessig oder Benzol-Ligroïn in Form kleiner derber Krystalle, manchmal auch in kleinen Wärzchen, die bei 81—83° schmelzen und nicht unzersetzt destillirt werden können.

0.1841 gr. Substanz gaben 0.4696 gr. CO_2 und 0.1205 gr. H_2O.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{14}O_3$
C	69.56 %	69.90 %
H	7.27 „	6.79 „

Die Säure verbindet sich mit Phenylhydrazin zu einem gelblich gefärbten, nur schwer krystallisirt zu erhaltenden Hydrazon, das in Alkali unlöslich ist.

Das Calciumsalz, $(C_{12}H_{13}O_3)_2Ca.H_2O$, dargestellt durch Kochen der Säure mit in Wasser vertheiltem Calciumcarbonat und Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol, bildet schöne, weisse Blätter, unlöslich in absolutem Alkohol, leicht löslich in heissem Wasser.

0.431 gr. Substanz gaben beim Trocknen 0.0182 gr. H_2O.

0.3051 gr. getrocknete Substanz = 0.0372 gr. CaO.

	Gefunden	Ber. für $(C_{12}H_{13}O_3)_2Ca.H_2O$
H_2O	4.22 %	3.84 %

	Gefunden	Berechnet für das wasserfreie Salz
Ca	8.71 %	8.88 %.

Die wässrige Lösung des Kalksalzes wird durch Zink- und Silbersalze flockig gefällt. Die Niederschläge sind auch in heissem Wasser schwer löslich.

Der Aethylester, $C_{12}H_{13}O_3.C_2H_5$, wurde durch Sättigen der alkoholischen Lösung der Säure mit Chlorwasserstoff, Ausfällen des Reactionsproductes mit Wasser und Extraction mit Aether dargestellt. Durch Behandlung des ätherischen Extractes mit Sodalösung, Abheben der ätherischen Schicht und Verdunsten des Lösungsmittels nach vorausgehendem Trocknen bekam ich den Ester als gelbliches, nicht ganz unzersetzt destillirendes Oel, das auch in einer Kältemischung nicht fest wurde.

0.2064 gr. Substanz gaben 0.5417 gr. CO_2 und 0.145 gr. H_2O.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{18}O_3$
C	71.58 %	71.79 %
H	7.80 %	7.68 %

IV. Furfuransynthesen.

1. Theoretisches.

Schon in der Einleitung sind diejenigen Bildungsweisen und chemischen Reaktionen des Furfurans und seiner Derivate angeführt worden, welche einen Einblick in die Constitution dieser Körperklasse gewähren und zur Aufstellung der *Baeyer*'schen Strukturformel Veranlassung gaben. Vor der Besprechung der Furfuransynthesen aus γ-Diketonen sollen diejenigen synthetischen Bildungsweisen erwähnt werden, die nicht in direktem Zusammenhang mit obigen Synthesen stehen.

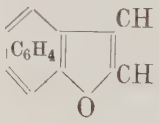
Die Entstehung der Brenzschleimsäure (Furfurancarbonsäure) und des Furfurans aus Schleimsäure ist schon hervorgehoben worden (s. Einleitung).

Henninger[1]) erhielt Furfuran durch Behandlung des aus dem Erythrit entstehenden Dihydrofurfurans mit Phosphorpentachlorid. Dieser Vorgang ist offenbar analog der Furfuranbildung aus Schleimsäure und der des Thiophens aus derselben Säure und aus Erythrit. (s. Thiophensynthesen).

Aus Jsozuckersäure stellten *Tiemann* und *Haarmann*[2]) Brenzschleimsäure und Dehydroschleimsäure (Furfurandicarbonsäure) dar.

Zur Darstellung complicirt zusammengesetzter Furfurane existiren ebenfalls synthetische Methoden.

Das einfachste Benzofurfuran — das Cumaron



und dessen Carbonsäure — die Cumarilsäure erhielten *Fittig* und *Ebert*[3]) aus Cumarin.

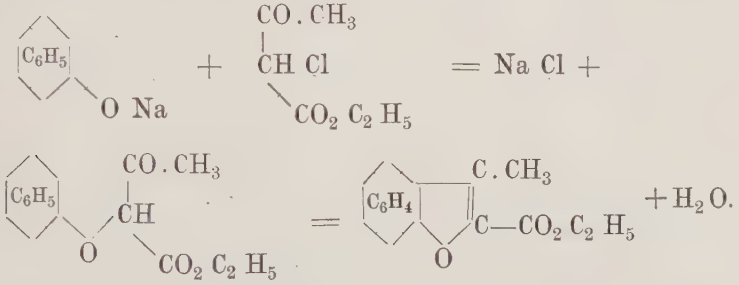
Das Cumaron verhält sich zum Furfuran wie Indol zum Pyrrol.

---

[1]) Bulletin soc. chim. XXXV, 418.
[2]) Ber. chem. Ges. XIX, 1257.
[1]) Liebigs Ann. 216, pag. 169.

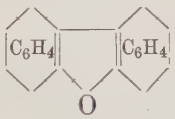
Eine Synthese von ausgedehnter Anwendbarkeit zur Darstellung hochmolekularer Furfurane fand *Hantzsch* [1]) auf. Sie beruht auf der Einwirkung der Alkaliphenolate auf Chloracetessigäther. Das hiebei entstehende Phenolacetessigesterderivat geht bei Behandlung mit wasserentziehenden Mitteln in die Furfuranverbindung über.

Geht man z. B. von Natriumphenolat und Chloracetessigäther aus, so entsteht Methylcumarilsäureäther, der durch Verseifung und nachfolgende Kohlensäureabspaltung Methylcumaron (Methylbenzofurfuran) liefert.



Bei Anwendung mehratomiger Phenole entstehen Polyfurfurane [2]).

Ein anderes, der Anthracenreihe angehöriges Furfuranderivat ist das schon lange bekannte Diphenylenoxyd



welches sich aus Phenol und Phenolestern auf pyrogenetischem Wege bildet.

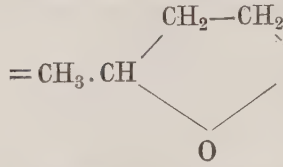
Auch einige Furfuranhydrüre sind nach synthetischen Methoden dargestellt worden. Das *Henninger*'sche Dihydrofurfuran ist bereits erwähnt worden.

Am längsten bekannt ist das Hexylenpseudoxyd (Dimethyltetrahydrofurfuran) von *Wurtz* [3]), der es aus dem Hexylenglycol durch Wasserabspaltung erhielt:

---

[1]) Ber. chem. Ges. XIX, 1290.
[2]) Ber. chem. Ges. XIX, 2934, XX, 1333.
[3]) Ann. chim. phys. (4) III. pg. 129.

$$CH_3.CH.OH.CH_2.CH_2.CH\,OH.CH_3$$

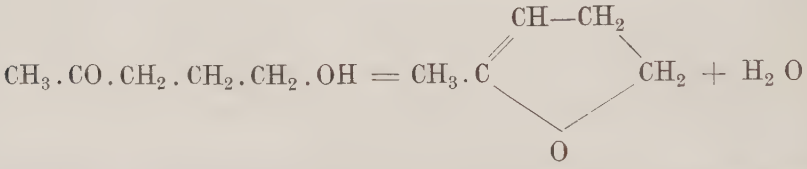


$$= CH_3.CH \qquad CH.CH_3 + H_2O.$$

$$O$$

Dieselbe Substanz wurde auch von *Jekyll* [1]) direkt aus Diallyl durch Behandlung mit Schwefelsäure dargestellt.

Lipp [2]) führte den n-Acetopropylalkohol in Methyldihydrofurfuran über:



$$CH_3.CO.CH_2.CH_2.CH_2.OH = CH_3.C \qquad CH_2 + H_2O$$

$$O$$

und den γ-Pentylenglycol, der durch Reduktion des angeführten Ketonalkohols entsteht, in Methyltetrahydrofurfuran.

Die Entstehung eines Furfuranderivates aus γ-Diketonen habe ich zuerst bei dem von *Weltner* [3]) aufgefundenen Acetonylacetessigäther beobachtet. Durch Behandlung dieses Esters mit Mineralsäuren erhielt ich Pyrotritarsäureäthyläther.

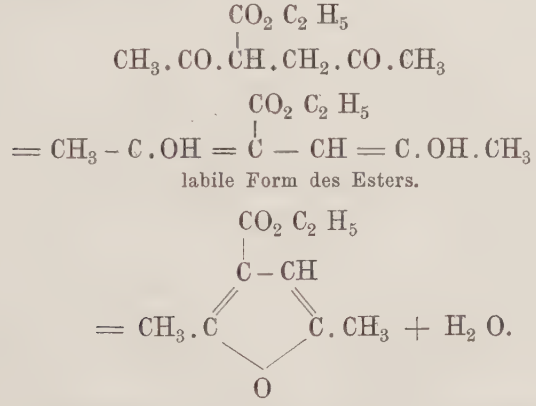
Die Pyrotritarsäure wurde von *Wislicenus* und *Stadnicky* [4]) in den Destillationsprodukten der Weinsäure aufgefunden. *Böttinger* [5]) stellte dieselbe Säure, die er Uvinsäure nannte, aus Brenztraubensäure dar. Auf Grund ihrer Bildungsweise hielt sie dieser Forscher für eine ungesättigte Ketonsäure.

Harrow [6]) bekam Pyrotritarsäure und deren Aether aus Carbopyrotritarsäure, die sich bei der Einwirkung verdünnter Mineralsäuren auf Diacetbernsteinsäureäther bildet. *Harrow* nahm für letztere Säure die Constitution einer Lactonketocarbonsäure an, während er die aus dieser durch Kohlensäureabspaltung entstehende Pyrotritarsäure gleich *Böttinger* als ungesättigte Ketonsäure betrachtete.

---

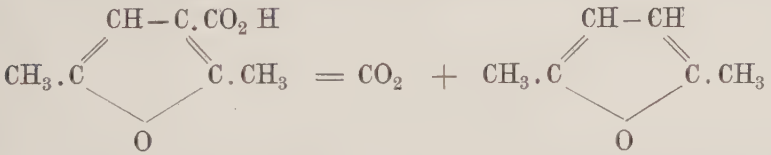
1) Zeitschr. f. Chem. 1871. pg. 36.
2) Ber. chem. Ges. XXII, 1196, 2567.
3) Ber. chem. Ges. XVII, 66.
4) *Liebig*'s Ann. 146, pg. 306.
5) *Liebig*'s Ann. 172, pg. 241. Ber chem. Ges. XIII, 1969.
6) *Liebig*'s Ann. 201, pg. 141.

Mit dieser Anschauung steht jedoch das Verhalten der Säure durchaus nicht im Einklang. Sie wird weder durch Natriumamalgam (*Wislicenus* und *Stadnicky*) noch durch Zink und Salzsäure reducirt. Dass in der Säure kein Hydroxyl vorhanden sei, wurde durch erstere Forscher ebenfalls mit Sicherheit dargethan. Ich habe mich vergeblich bemüht, ein eventuell vorhandenes Carbonyl durch Hydroxylamin oder Phenylhydrazin nachzuweisen. Diese Beobachtungen sprechen alle gegen die Annahme, dass die Pyrotritarsäure eine ungesättigte Oxy- oder Ketosäure mit offener Kette sei. Aus den angeführten Gründen und mit Rücksicht auf ihre Entstehung aus dem Acetonylacetessigäther halte ich die Pyrotritarsäure für eine (1,4) Dimethylfurfuran-(2)-carbonsäure.[1])

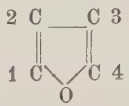


labile Form des Esters.

Bei der Destillation zerfällt die Pyrotritarsäure zum Theil in Kohlensäure und Dimethylfurfuran.

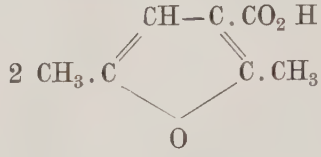


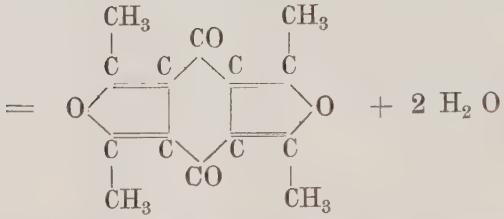
[1]) Zur Bezeichnung der Stellung der Substituenten im Furfuranring gehe ich von folgendem Schema aus:



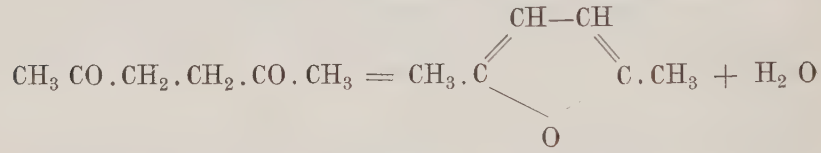
Bei einfachen Substitutionsproducten reicht übrigens auch die Bezeichnung mit α, α' und β. β' aus.

Ein anderer Theil der Säure geht unter Wasserverlust in ein complicirtes Condensationsprodukt, das ich Uvinon nenne, über. Seine Entstehung ist analog derjenigen des Anthrachinons aus Benzoësäure:





Direkt erhielt ich das Dimethylfurfuran aus Acetonylaceton, als ich letzteres mit wasserentziehenden Agentien erhitzte.

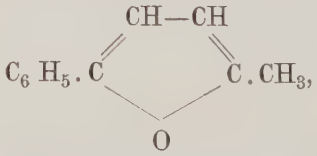


Erhitzt man Dimethylfurfuran mit schwach angesäuertem Wasser auf höhere Temperatur, so verwandelt es sich wieder in Acetonylaceton. Ebenso wie das Acetonylaceton verhalten sich auch die beiden γ-Diketone: Phenacylaceton

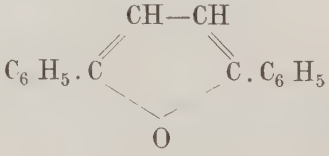
$$C_6H_5 . CO . CH_2 CH_2 . CO . CH_3$$

und Diphenacyl $C_6H_5 . CO . CH_2 . CH_2 . CO . C_6H_5$.

Aus ersterem entsteht (1,4)-Phenylmethylfurfuran



aus letzterem (1,4)-Diphenylfurfuran



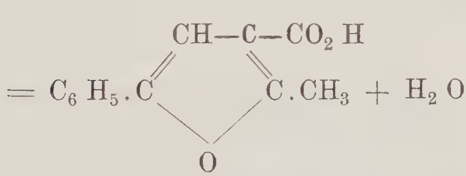
Eine Rückbildung dieser beiden Furfurane in die Diketone, aus denen sie entstanden sind, konnte nicht beobachtet werden.

Geht man, statt von den beiden Diketonen, von ihren Carbonsäureäthern aus, so entstehen die entsprechenden Furfurancarbonsäureäther, die durch Verseifung in die Carbonsäuren und diese durch Kohlensäureabspaltung in die freien Furfurane übergehen, welche sich mit den aus den Doppelketonen dargestellten durchaus identisch erwiesen.

Endlich konnte ich noch die Entstehung von Furfuranderivaten aus den zwei schon beschriebenen Säuren — Phenylacetylenacetessigsäure und Phenylacetylenbenzoylessigsäure — (s. d. Abschnitt: Diketone) beobachten. Erhitzt man diese Verbindungen mit Mineralsäuren, so lagern sie sich in die entsprechenden isomeren Furfurancarbonsäuren um, die mit den aus den γ-Diketoncarbonsäureäthern dargestellten identisch waren. Diese Umlagerung lässt sich durch die Annahme erklären, dass die Acetylencarbonsäure intermediär ein Molekül Wasser aufnimmt unter Uebergang in die Diketosäure, worauf sodann die Abspaltung des Wassers in anderem Sinne erfolgt:

$$C_6H_5.C \equiv C.\underset{\displaystyle CO_2H}{\overset{|}{C}}H.CO.CH_3 + H_2O$$

$$= C_6H_5.CO.CH_2.\overset{\displaystyle CO_2H}{\overset{|}{C}}H.CO.CH_3$$



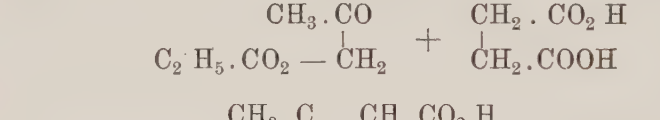
Zur Zeit, als ich die Bildung von Furfuranderivaten aus dem Acetonyl- und Phenacylacetessigester beobachtete, war *L. Knorr* mit dem Studium der aus dem Diacetbernsteinsäureäther entstehenden Carbopyrotritarsäure beschäftigt. (loc. cit.) Er wies für dieselbe die Unrichtigkeit der *Harrow*'schen Ketolactonsäureformel nach und fasste sie als (1,4)-Dimethylfurfuran-(2,3)-dicarbonsäure auf, indem er ihre Bildungsweise aus dem Diacetbernsteinsäureäther unter dem Einflusse von Mineralsäuren

analog der erwähnten Synthese der Pyrotritarsäure aus dem Acetonylacetessigäther interpretirte. Diese Auffassung stand mit dem chemischen Verhalten der Carbopyrotritarsäure auch in vollem Einklang. Eine weitere Stütze erhielten unsere Anschauungen als es *Knorr* und mir gelang, die γ-Diketone und ihre Carbonsäureester in Thiophen- und Pyrrolderivate überzuführen. (s. die Abschnitte: Thiophen und Pyrrolsynthesen.)

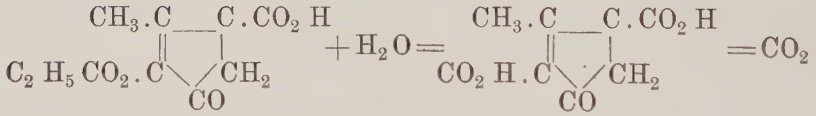
Eine interessante Synthese der Pyrotritarsäure (Uvinsäure) entdeckte *R. Fittig.*[1])

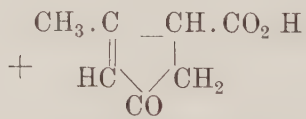
Wird Acetessigester mit bernsteinsaurem Natron und Essigsäureanhydrid erhitzt, so entsteht eine Estersäure, die bei der Verseifung eine Dicarbonsäure liefert. Letztere Säure, von *Fittig* „Methronsäure" genannt, zerfällt beim Erhitzen in Kohlendioxyd und Pyrotritarsäure.

Die Bildung der Methronestersäure deutet *Fittig* in folgender Art:



(Methronestersäure)





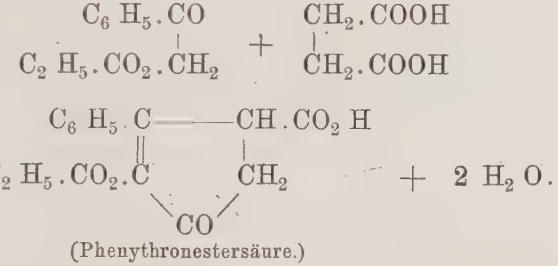
(Uvinsäure.)

Dass bei der Entstehung der Estersäure auch die Bernsteinsäure betheiligt ist, geht daraus hervor, dass, als diese Säure durch Brenzweinsäure ersetzt wurde, eine homologe Verbindung — die Methylmethronestersäure resultirte.

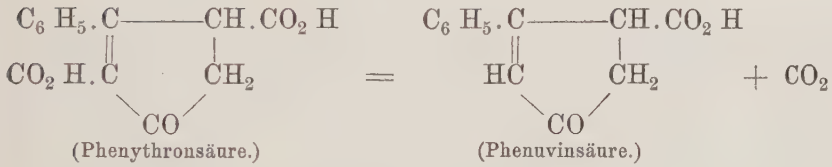
---

[1]) Ber. chem. Ges. XVIII. 2526, 3410; XXI. 2133, 3189. *Liebig*'s Ann. 250, pg. 166.

Als anstatt Acetessigäther Benzoylessigäther mit bernsteinsaurem Natron und Acetanhydrid condensirt wurde, bildete sich eine der Methronestersäure analog zusammengesetzte, aromatische Verbindung, die Phenythronestersäure, welche durch Verseifung in eine Dicarbonsäure — Phenythronsäure übergeht. Durch Abspaltung eines Moleküls Kohlendioxyd entstand die Phenuvinsäure, die bei der Destillation partiell in Kohlensäure und eine Substanz $C_{11}\ H_{10}\ O$ zerfällt. Letztere zeigte sich identisch mit dem von mir aus Phenacylaceton dargestellten Phenylmethylfurfuran.



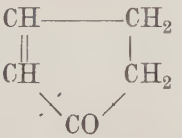
(Phenythronestersäure.)



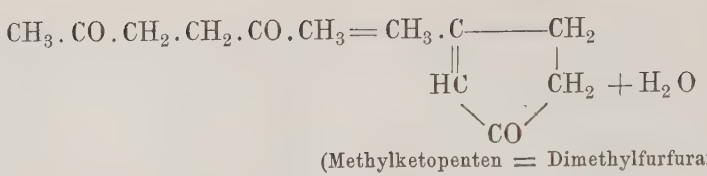
(Phenythronsäure.) (Phenuvinsäure.)

(Phenylketopenten = Phenylmethylfurfuran.)

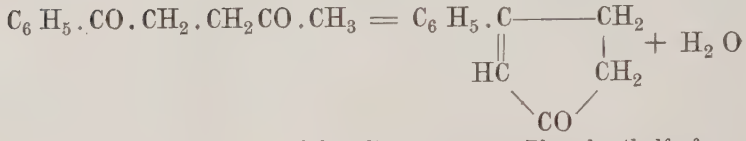
Wie aus den obigen Gleichungen ersichtlich, fasst *Fittig* die von *Knorr* und mir für Furfuranderivate gehaltenen Verbindungen als Abkömmlinge des Pentamethylens, speciell des Ketopentens:



auf. Ihre Entstehung aus den γ-Diketonen und deren Carbonsäureäthern ist *Fittig* zufolge ein der Acetoncondensation analoger Vorgang:



(Methylketopenten = Dimethylfurfuran.)



(Phenylketopenten = Phenylmethylfurfuran.)

In der That ist es nicht möglich, den Condensationsprozess zwischen Acetessigester resp. Benzoylessigester und Bernsteinsäure ohne Zuhilfenahme complicirter Umlagerungen im Sinne einer Furfuransynthese zu erklären. Dagegen steht das chemische Verhalten der Pyrotritarsäure und der übrigen aus den γ-Diketonen durch Wasserabspaltung entstehenden Verbindungen gar nicht im Einklang mit der *Fittig*'schen Auffassung derselben als Ketopentenderivate.

Da diese Körper sich nicht direkt mit schon bekannten Furfuranabkömmlingen identifiziren liessen und auch nicht in solche übergeführt werden konnten, so musste gerade das chemische Verhalten zur Beurtheilung ihrer atomistischen Struktur herangezogen werden.

Charakteristisch für die Furfurane im allgemeinen ist ihre Fähigkeit, mit conc. Mineralsäuren zu verharzen, von den meisten Reduktionsmitteln nicht verändert zu werden, unzersetzt über Natrium zu destilliren, und, da der Sauerstoff in ihnen ätherartig gebunden ist, weder mit Hydroxylamin, noch mit den Hydrazinen zu reagiren.

Die Furfurane vermögen ferner zwei oder vier Atome Wasserstoff resp. Halogen zu addiren und zeigen, soweit darüber die spärlichen Kenntnisse reichen, gleich den Thiophenen und Pyrrolen, die charakteristische Indopheninreaction.

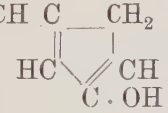
Die aus den γ-Diketonen durch Wasserentziehung dargestellten Verbindungen besitzen nun dieselben Eigenschaften:

Das Dimethylfurfuran destillirt unzersetzt über Natrium und wird von con. Mineralsäuren verharzt. Es verbindet sich weder mit Hydroxylamin, noch mit Phenylhydrazin, noch mit

dem weit energischer wirkenden Diamin (Hydrazin), das ich der Güte seines Entdeckers — Professor *Th. Curtius* verdanke.

Von Phosphorpentachlorid wird Dimethylfurfuran total zerstört, das gleiche trat bei dem Versuche ein, es mit Jodwasserstoff und amorphem Phosphor zu reduciren.

Wäre die Substanz, wie *Fittig* annimmt, Methylketopenten, so hätte man erwarten dürfen, dass sie von Natrium in der Wärme angegriffen würde, ferner dass sie als Keton mit Hydrazin, Hydroxylamin, oder Phosphorpentachlorid in der einem solchen eigenthümlichen Weise reagiren müsste. Durch das oben geschilderte Verhalten ist mit Sicherheit dargethan, dass in der Verbindung keine Hydroxylgruppe vorhanden sein kann. Dadurch ist aber auch die Annahme ausgeschlossen, dass die Substanz in der tautomeren Form des Methylketopentens:



in Reaktion tritt.

Durch Erhitzen mit angesäuertem Wasser erhält man, wie schon früher erwähnt, aus Dimethylfurfuran und Pyrotritarsäure wieder Acetonylaceton. Dieser leichte Uebergang des Ringes in die offene Kette gilt für *R. Fittig* als eine Stütze für seine Ansicht, dass die Bildung der Pyrotritarsäure aus Acetonylacetessigester, der Carbopyrotritarsäure aus Diacetbernsteinsäureester ein der Acetoncondensation analoger Process sei, während die Spaltung der Condensationsproducte in Aceton mit Hülfe verdünnter Mineralsäuren der Entstehung des Acetonylacetons aus Carbopyrotritarsäure entsprechen würde.

Der Einwurf scheint mir indessen nicht begründet, da man berücksichtigen muss, dass die Furfuracrylsäure durch alkoholische Salzsäure nach *Marckwald* [1]) in Propionondicarbonsäure

$$CO_2H.CH_2.CH_2.CO.CH_2.CH_2.CO_2H,$$

das Pyrrol durch Hydroxylamin nach *G. Ciamician*[2]) in Succindialdoxim $OH.N.CH.CH_2.CH_2.CH\,N.OH$ und das Dimethylpyrrol durch dasselbe Reagens in das Dioxim des Acetonylace-

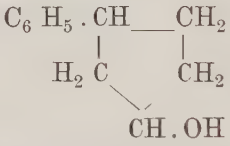
---

1) Ber. chem. Ges. XX. 2811, XXI. 1398.
2) „ „ „ XXII. 1968, 3176.

tons $CH_3-C.N.OH-CH_2-CH_2-C.N.OH-CH_3$ übergehen. Der Furfuran- und Pyrrolring ist somit gewissen Reagentien gegenüber keineswegs sehr beständig und dürfen die eben erwähnten Reaktionen geradezu als eine Umkehrung des Prozesses der Furfuran- und Pyrrolbildung aus γ-Diketonen betrachtet werden.

Ebenso wie Dimethylfurfuran verhalten sich auch Phenylmethylfurfuran und Diphenylfurfuran, nur mit dem Unterschiede, dass infolge der vorhandenen Phenylgruppen die Beständigkeit gegen Mineralsäuren etwas grösser geworden ist. Die beiden Körper werden ebenfalls von Natrium in der Hitze nicht angegriffen, ebensowenig von Hydroxylamin und Hydrazin. Phosphorpentachlorid und Jodwasserstoffsäure bewirken Verharzung. Dagegen geben beide Körper die charakteristische Indopheninreaction.

Behandelt man Phenylmethylfurfuran in alkoholischer Lösung mit Natrium, so erhält man ein Tetrahydrür, das über Natrium destillirt werden kann. Wäre die von mir für ein Furfuranderivat gehaltene Substanz Phenylketopenten, so würde sie bei der Aufnahme von vier Wasserstoffatomen in einen sekundären Alkohol



übergehen müssen, auf den Natrium bei 230° (Sdp. des Hydrürs) sicherlich heftig einwirken würde.

Auch habe ich mich vergeblich bemüht, das Reduktionsprodukt zu acetyliren. Niemals konnte ein Acetyläther erhalten werden; es resultirte stets die unveränderte Verbindung.

Besonders hervorzuheben ist ferner, dass die Bildung von Ketopentenabkömmlingen aus dem Phenacylbenzoylessigäther und dem Diphenacyl überhaupt nicht möglich ist. Dennoch entstehen aus diesen Doppelketonen ebenfalls Verbindungen, die den aus Acetonylaceton und Phenacylaceton gewonnenen in ihren Reaktionen und Eigenschaften durchaus nahe stehen.

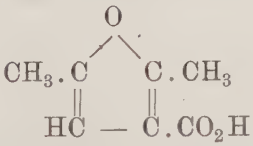
Auch das Verhalten der Pyrotritarsäure gegen Brom steht in Uebereinstimmung mit der ihr von mir zugeschriebenen Constitution.

Lässt man Brom unter den geeigneten Bedingungen auf Pyrotritarsäure einwirken, so erhält man Tetrabrompyrotritarsäure $C_7H_4Br_4O_3$. Trägt man diese Säure in überschüssiges Brom ein, so entsteht ein Additionsproduct und zwar Tetrabrompyrotritarsäuretetrabromid $C_7H_4Br_8O_3$. Dasselbe geht, wie auch die Tetrabrompyrotritarsäure, bei der Behandlung mit Natriumamalgam in saurer Lösung glatt in Pyrotritarsäure über.

Wird ein Gemisch von Tetrabrompyrotritarsäure und überschüssigem Brom in geschlossenen Gefässen auf 100° erhitzt, so bildet sich Pentabrompyrotritarsäure, $C_7H_3Br_5O_3$. Diese Verbindung ist nicht im Stande, Brom zu addiren. Das beim Zusammenbringen von Tetrabrompyrotritarsäure mit Brom anfänglich entstandene Tetrabromid hat demnach bei höherer Temperatur das addirte Brom wieder abgespalten, während gleichzeitig Substitution von Brom stattgefunden hat.

Aehnliche Verhältnisse wie bei der Tetrabrompyrotritarsäure finden sich auch bei der Brenzschleimsäure (Furfurancarbonsäure). Wie *Tönnies* [1]) gezeigt hat, bildet die Säure mit Brom in der Kälte ein Tetrabromid, welches beim Erhitzen oder durch Behandlung mit Natriumamalgam wieder in Brenzschleimsäure zurückgeführt werden kann.

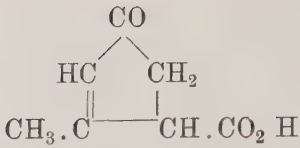
Das eben geschilderte Verhalten der Tetrabrompyrotritarsäure gegen Brom und die glatte Ueberführung des gebildeten Additionsproducts in Pyrotritarsäure mittels Natriumamalgam ist leicht verständlich bei Zugrundelegung der von mir angenommenen Furfuranformel



Ein Körper von der angenommenen Constitution kann, indem die zwei doppelten Bindungen in zwei einfache übergehen, vier Atome Brom aufnehmen, ohne dass dadurch nach unserer Vorstellung die ringförmige Anordnung der Atome im Molekül eine Veränderung erleiden wird. In der Formel, welche *R. Fittig* der Pyrotritarsäure zuschreibt, findet sich nur eine doppelte Bindung:

---

[1]) Diese Berichte XI, 1086.

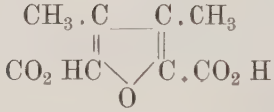


Eine Verbindung von solcher Structur kann allerdings auch 4 Atome Brom aufnehmen, die Addition würde aber eine Sprengung des Ringes zur Folge haben. Die neue Verbindung müsste als eine der Fettreihe angehörige, achtfach gebromte, gesättigte Ketonsäure aufgefasst werden. Dass aber eine solche Säure bei der Reduction in saurer, wässeriger Lösung wieder in eine Verbindung von der Constitution, wie sie *Fittig* für die Pyrotritarsäure annimmt, überzugehen vermöge, erscheint mir sehr unwahrscheinlich.

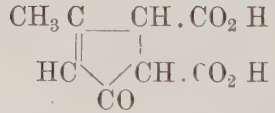
In neuester Zeit hat *L. Knorr*[1]) einige Beobachtungen veröffentlicht, welche geradezu als Beweis dafür angesehen werden müssen, dass die Carbopyrotritarsäure und die Pyrotritarsäure und damit auch die übrigen aus γ-Diketonen durch Wasserabspaltung dargestellten Verbindungen Furfuranderivate sind.

Knorr ging hierbei von folgender Ueberlegung aus: Vergleicht man die Formeln der Carbopyrotritarsäure nach *Knorr* und nach *Fittig*:

I.



II.



so ergiebt sich, dass die Säure im 1. Falle symmetrische, im 2. Falle unsymmetrische Struktur besitzt.

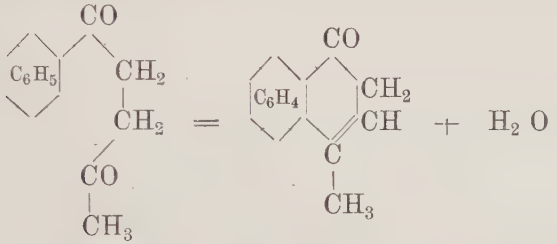
Im ersten Falle ist nur eine Monocarbonsäure und eine Estersäure denkbar; im 2. Falle, d. h. wenn *Fittig's* Anschauung richtig ist, müssen aus der Dicarbonsäure zwei isomere Monocarbonsäuren und zwei isomere Estersäuren darstellbar sein. Durch eine eingehende experimentelle Untersuchung hat nun *L. Knorr* dargethan, dass unter allen Umständen nur eine Estersäure, und eine Monocarbonsäure, die Pyrotritarsäure erhalten wird.

---

[1]) Ber. chem. Ges. XXII. 146, 153.

Nach diesen Ergebnissen ist die *Fittig*'sche Formel nicht mehr haltbar.

Nebenbei sei bemerkt, dass den aus Phenacylaceton und Diphenacyl durch Wasseraustritt entstehenden Körpern auch noch eine 3. Formel zugeschrieben werden könnte, wenn man die Annahme macht, dass sich die Wasserabspaltung im Sinne der *Fittig-Erdmann*'schen Naphtolsynthese vollziehe:



Von derartigen, sich vom Naphtalin ableitenden Verbindungen wäre aber zu erwarten gewesen, dass sich der in ihnen enthaltene Sauerstoff glatt eliminiren lassen würde, dass bei der Destillation über erhitzten Zinkstaub Methyl- resp. Phenylnaphtalin und bei der Oxydation Phtalsäure entstünde. Das ist aber nicht der Fall. Auch das übrige, schon geschilderte Verhalten der aus den beiden Diketonen entstehenden Substanzen steht mit obiger Auffassung nicht im Einklang. Sie darf daher, als nicht begründet, ebenfalls aufgegeben werden.

Fasst man alle die angeführten Beobachtungen über Eigenschaften und chemisches Verhalten der aus den γ-Diketonen durch Wasserabspaltung hervorgehenden Körper zusammen, so kommt man zu dem Resultate, dass dieselben nichts anderes als Furfuranderivate sein können, wenn es auch zur Zeit nicht möglich ist, ihre Entstehung nach der *Fittig*'schen Synthese in einfacher Weise zu erklären.

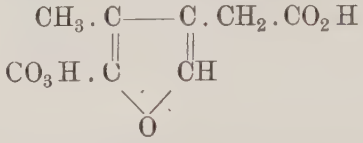
Ausser den schon erwähnten Synthesen von Furfuranderivaten sind noch folgende, die in den letzten Jahren ausgeführt wurden, zu verzeichnen.

Polonowsky[1]) gelang die Synthese der Methronsäure und damit auch der Pyrotritarsäure durch Condensation von Glyoxal mit Acetessigester. Der Condensationsvorgang ist ziem-

1) *Liebig* Ann. 246. pag. 1. Ber. chem. Ges. XXI. 2499. *Fittig und Hantzsch*: Ber. chem. Ges. XXI. 3189.

lich complicirt und lässt sich sowohl im Sinne einer Furfuran- wie auch einer Ketopentensynthese[1]) deuten.

Da aber nach dem früher Erwähnten die Pyrotritarsäure in der That ein Furfuranderivat vorstellt, so bleibt für die Methronsäure nur folgende Strukturformel:



Baeyer und *Perkin*[2]) erhielten aus Dibenzoylbernsteinsäureäther durch Behandlung mit Mineralsäuren Verbindungen, die sie als Lactone auffassten. *L. Knorr*[3]) wies zuerst darauf hin, dass diese Körper als Derivate des (1,4)-Diphenylfurfurans anzusehen seien, die ihre Entstehung demselben Vorgange verdanken, der bei der Bildung der Carboyprotritarsäure aus Diacetbernsteinsäureäther eintritt.

Aus dem „β-Nitrocymol" genannten Körper stellte *Hollemann*[4]) das p-Ditoluyläthan $C_7H_7CO.CH_2.CH_2.CO.C_7H_7$ dar, das er durch Wasserentziehung in (1,4)-p-Ditolylfurfuran überführte. Auf gleichem Wege gelang diesem Forscher[5]) die Synthese des (1—4)-Diphenylfurfurans aus Dibenzoyläthan (Diphen-acyl), welch' letzteres aus Acetophenon durch Behandlung mit Salpetersäure und nachfolgende Reduktion bereitet wurde.

Eine Reihe anderer von *Claus*[6]) dargestellter aromatischer γ-Diketone sind bis jetzt noch nicht auf ihr Verhalten gegen wasserentziehende Mittel geprüft worden.

Auch mit einigen ungesättigten γ-Diketonen konnte die Synthese von Furfuranen bewerkstelligt werden.

So entsteht nach *Japp* und *Klingemann*[7]) aus Acetonphenanthrenchinon durch Reduktion Diphenylenmethylfurfuran:

---

[1]) *Fittig* und *Schloesser*: Ber. chem. Ges. XXI. 2133.

[2]) Ber. chem. Ges. XVII. 59.

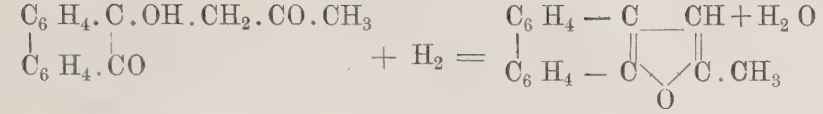
[3]) Ber. chem. Ges. XVII. 2863.

[4]) Recueil d. trav. chim. VI. 60.

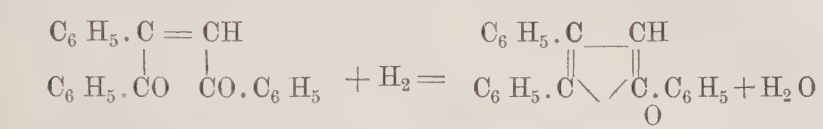
[5]) Ber. chem. Ges. XX. 3359.

[6]) Ber. chem. Ges. XX. 1374.

[7]) Ber. chem. Ges. XXI. 2932.

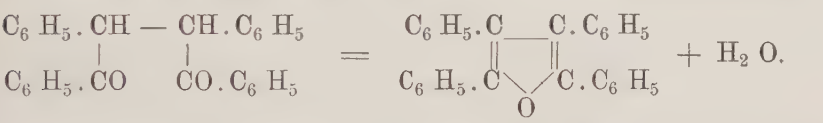


Anhydroacetophenonbenzil liefert mit Jodwasserstoffsäure behandelt (1,2,4)-Triphenylfurfuran (*Japp* und *Burton*[1]).



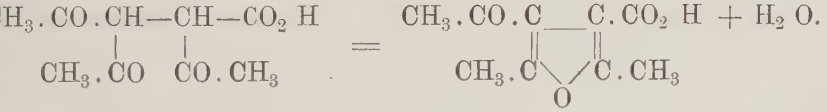
Ersetzt man die Jodwasserstoffsäure durch alkoholische Salzsäure, so entsteht (1,2,4)-Triphenyl-(3)-chlorfurfuran, (*Japp*, *Burton* und *Klingemann*. loc. cit.)

Tetraphenylfurfuran bildet sich, wie *Magnanini* und *Angeli*[2]) gezeigt haben, aus Bidesyl[3]) durch Wasserentziehung:



Diese Substanz erwies sich identisch mit *Zinins*[4]) Lepiden.

Schliesslich sei erwähnt, dass *Magnanini*[5]), als er Essigsäureanhydrid auf Laevulinsäure einwirken liess, zu einer Säure gelangte, die wahrscheinlich auch der Furfuranreihe angehört. *Magnanini* deutet den Vorgang in folgender Art:

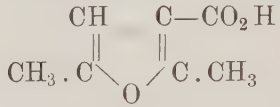


---

1) Chem. soc. trans. 1887, pg. 430.
2) Ber. chem. Ges. XXII. 853.
3) *Knoevenagel*: Ber. chem. Ges. XXI. 1355.
4) Zeitschrift f. Chem. 1867. pg. 313.
5) Ber. chem. Ges. XXI. 1523.

2. Furfuranderivate aus Acetonylacetessigäther und Acetonylaceton.

(1—4)-Dimethylfurfuran-(3)-carbonsäure.



(Pyrotritarsäure, Uvinsäure.)

Versetzt man den von *Weltner* schon beschriebenen Acetonylacetessigäther (l. c.) mit etwas mehr als dem gleichen Volum rauchender Salzsäure, so wird derselbe in kurzer Zeit unter Wärmeentwicklung verändert. Die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit wird hierauf im Wasserdampfstrom destillirt. Es sammelt sich in der Vorlage ein schweres, gelbes Oel von anisartigem Geruche an, welches zum grössten Theil aus Pyrotritarsäureäther besteht. Die Ausbeute beträgt ungefähr 20 % der theoretischen Menge. Durch wiederholte, fraktionirte Destillation gelingt es leicht, den reinen Ester vom Sdp. 205—210° abzuscheiden. Zur Darstellung der freien Säure braucht der Ester indessen nicht erst fraktionirt zu werden. Die Verseifung vollzieht sich am schnellsten durch alkoholisches Kali, wobei jedoch längeres Erhitzen zu vermeiden ist. Versetzt man die mit Wasser mässig verdünnte Lösung mit Salzsäure, so fällt die Pyrotritarsäure in krystallinischen Flocken aus, die mit harzigen Produkten verunreinigt sind. Die rohe Säure wird mit kalter Sodalösung behandelt, filtrirt und aus dem Filtrat abermals mit Salzsäure gefällt. Durch Umkrystallisiren aus stark verdünntem Alkohol erhält man die Pyrotritarsäure vollkommen rein und farblos. Dieselbe erwies sich in jeder Hinsicht identisch mit der auf anderen Wegen dargestellten Säure. Den Schmelzpunkt fand ich bei 136—137°.

0.2207 gr. Substanz gaben 0.4844 gr. CO_2 und 0.1164 gr. H_2O.

	Gefunden:	Ber. für $C_7H_8O_3$:
C	60.27 %	60.00 %
H	5,86 „	5.71 „

Die von mir erhaltene Säure zeigt die von *Harrow* (l. c.) aufgefundene Farbenreaktion, ist mit Wasserdämpfen flüchtig

und sublimirt unzersetzt in Nadeln. Durch Einwirkung von Zink und Salzsäure wird sie, wie schon *Böttinger* (l. c.) fand, nicht verändert. Durch Erhitzen mit Wasser geht die Pyrotritarsäure in Acetonylaceton über (siehe dieses.)

Die Derivate der Pyrotritarsäure sind bis jetzt, ihre Salze ausgenommen, noch wenig untersucht worden. Die Ursache liegt wohl darin, dass viele Reagentien auf die Säure gar nicht einwirken, während wieder andere zu weit gehende Zersetzungen hervorrufen. So ist Essigsäureanhydrid bei Temperaturen bis 270° gänzlich wirkungslos. Ich habe mich vergeblich bemüht, die Pyrotritarsäure durch Natrium in alkoholischer Lösung in ein Reductionsproduct überzuführen; desgleichen wird sie von concentrirter Bromwasserstoff- und Jodwasserstoffsäure in der Kälte nicht verändert. Erhitzt man dagegen die Pyrotritarsäure mit Jodwasserstoff, so verharzt sie zum grössten Theil, daneben entsteht ein flüchtiges, in Alkali unlösliches Oel, aber in so geringer Menge, dass es nicht untersucht werden konnte.

Hydroxylamin und Phenylhydrazin wirken auf die Säure weder in der Kälte, noch bei 100° ein. Als sie mit einer wässerigen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin im zugeschmolzenen Rohr auf 140° erhitzt wurde, trat totale Verharzung ein.

Von besserem Erfolge begleitet, als die angedeuteten Versuche, war die Einwirkung von Brom und von Phosphorpentachlorid.

Einwirkung von Brom auf Pyrotritarsäure.

Vor einiger Zeit hat *C. Böttinger*[1]) über das Verhalten der Pyrotritarsäure gegen Brom und Wasser berichtet und dabei neben Bromoform ein flüchtiges Bromketon erhalten, dasselbe aber nicht näher untersucht.

Ich bemühte mich zuerst vergeblich, durch Einwirkung von Brom auf eine Lösung der Säure in Chloroform zu einem Additionsproduct zu gelangen. Die Lösung wird erst nach einigen Tagen entfärbt, das Reactionsproduct bildet eine klebrige, in Alkali unlösliche Masse. Dagegen gelingt es durch Einwirkung von Bromdampf eine wohlcharakterisirte Bromverbindung herzustellen.

1) Ber. chem. Ges. XVII. 317.

Tetrabrom-Pyrotritarsäure.

$C_7 H_4 Br_4 O_3$.

Behufs Darstellung dieses Körpers brachte ich reine, sorgfältig getrocknete Pyrotritarsäure in Mengen von 2—4 g in dünner Schicht auf Schalen ausgebreitet in einen Exsiccator, der sich durch eine aufgelegte Glasplatte verschliessen liess. Am Boden des Gefässes befand sich eine Schicht trockenen Broms.

Die Dämpfe kamen langsam mit der Säure in Berührung, wobei sie sich roth färbte und grosse Mengen von Bromwasserstoff entstanden.

Ich überliess die Säure bei einer 15° nicht übersteigenden Temperatur 24 Stunden der Einwirkung des dampfförmigen Broms.

Dann wurde die rothgefärbte Masse herausgenommen und über Natronkalk im luftleeren Raum von anhängendem Bromwasserstoff und Brom befreit.

Das fast weiss gewordene Reactionsproduct löste ich unter schwachem Erwärmen in wenig Eisessig und überliess die Lösung in flachen Schalen bei gewöhnlicher Temperatur der Verdunstung.

Die neue Säure scheidet sich in derben, weissen, in einander verwachsenen Krystallen ab, die durch Waschen mit wenig Essigsäure von anhängender, klebriger Substanz befreit werden. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Zur vollständigen Reinigung wird die Säure aus Benzol und dann aus Chloroform-Ligroïn umkrystallisirt. Sie ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Aceton, Essigsäure, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroïn. Aus ihren Lösungen in Alkohol, Essigsäure und Aceton wird sie durch Wasser ölig abgeschieden, erstarrt aber nach kurzer Zeit krystallinisch. Aus Benzol krystallisirt die Tetrabrompyrotritarsäure bei langsamer Verdunstung in klaren, gut ausgebildeten, an beiden Enden zugespitzten Prismen, die Benzol enthalten und nach kurzer Zeit verwittern. Sowohl die benzolhaltigen als die verwitterten Krystalle zeigen den Schmelzpunkt der reinen Säure 161—162°. Löst man die Säure in heissem Chloroform und setzt Ligroïn im Ueberschuss zu, so beginnt nach kurzer Zeit die Abscheidung langer, glänzender, zu Büscheln vereinigter Nadeln oder Spiesse, die ebenfalls an freier Luft rasch unter Abgabe von Chloroform matt und undurchsichtig werden. Lässt man die Chloroform enthaltenden Krystalle in der Mutterlauge ein bis zwei Tage stehen, so ver-

wandeln sie sich vollständig in grosse, rhomboëderähnliche, chloroformfreie Krystalle vom Schmelzpunkt 161—162°. Denselben Schmelzpunkt zeigen auch die Krystall-Chloroform enthaltenden Nadeln.

Die reine Säure schmilzt bei vorsichtigem Erhitzen im Proberöhrchen unzersetzt. Die Schmelze ist anfangs amorph, wird aber später krystallinisch.

Die Salze der Tetrabrompyrotritarsäure sind durchaus unbeständig. Behandelt man die Säure mit wässrigem Ammoniak, Natronlauge, Sodalösung oder Barytwasser, so erhält man braune Lösungen, die auf Zusatz von Mineralsäuren keine Fällung geben. Aether entzieht der sauren Lösung nur harzige Producte.

Wie ich mich durch einen quantitativen Versuch überzeugte, ist sämmtliches Brom nach dem Auflösen der Säure in Sodalösung als Bromnatrium vorhanden. Anilin und Phenylhydrazin bewirken eine ähnliche Zersetzung. Giebt man die Basen zu einer ätherischen Lösung der Bromverbindung, so fällt alsbald bromwasserstoffsaures Anilin resp. Phenylhydrazin in reichlicher Menge aus.

Auch die Darstellung des Aethylesters gelang nicht. Die Säure wird in alkoholischer Lösung beim Einleiten von Chlorwasserstoff nicht esterificirt.

I. 0.284 gr. Substanz gaben 0.198 gr. CO_2
0.228 gr. „ „ 0.378 gr. Ag Br.

II. 0.2625 gr. Substanz = 0.184 gr. CO_2 und 0.027 gr. H_2O.
0.2881 gr. „ = 0.4758 gr. Ag Br.

	Gefunden:		Ber. für $C_7H_4Br_4O_3$:
	I.	II.	
C	19.01 %	19.11 %	18.42 %
H	—[1] „	1.14 „	0.87 „
Br.	70.54 „	70.28 „	70.17 „

Die Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes ergab stets zu hohe Resultate.

Dass Verbrennungsanalysen bei bromreichen Substanzen ungenaue Zahlen für Kohlenstoff liefern, ist bereits mehrfach beobachtet worden, so u. A. von *Mauthner* und *Suida*[2]) bei der Analyse der Tribromacrylsäure.

---

[1]) Die Wasserstoffbestimmung ging verloren.

[2]) Wiener Monatshefte f. Ch. 1881, S. 311.

Kocht man eine alkoholische Lösung der Tetrabrompyrotritarsäure mit berechneten Mengen Jodkalium und molekularem Silber, so bemerkt man alsbald die Bildung reichlicher Mengen von Jodsilber. Das Reactionsproduct ist eine amorphe Säure, welche beständige Salze liefert und vorläufig nicht näher untersucht wurde.

Die Ueberführung der Tetrabrompyrotritarsäure in Pyrotritarsäure gelingt leicht und fast quantitativ, indem man 1 Theil der Bromverbindung in 3—4 Theilen Alkohol löst, Wasser bis zur beginnenden Trübung zusetzt und mit einigen Tropfen Essigsäure ansäuert. Hierauf wird unter Kühlung 4 procentiges Natriumamalgam in beträchtlichem Ueberschuss eingetragen, wobei genau darauf zu achten ist, dass die Lösung stets schwach sauer bleibt. Nach einigen Stunden ist die Reduction vollendet.

Nach dem Neutralisiren wird der Alkohol verdunstet, die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und die Pyrotritarsäure im Wasserdampfstrom destillirt. Durch Umkrystallisiren erhielt ich sie in vollkommen reinem Zustande.

0,206 gr. Substanz gaben 0.451 gr. CO_2 und 0.103 gr. H_2O.

	Gefunden:	Ber. für $C_7H_8O_3$:
C	59.71 %	60.00 %
H	5.55 „	5.71 „

Die Ergebnisse der Analyse der Tetrabrompyrotritarsäure, ihr chemisches Verhalten, besonders die Fähigkeit Brom zu addiren (s. u.) führen mit Recht zur Annahme, dass sie aus der Pyrotritarsäure nach folgender Gleichung entstanden sei:

$$C_6H_7O.CO_2H + 4Br_2 = C_6H_3Br_4O.CO_2H + 4HBr.$$

Tetrabrompyrotritarsäuretetrabromid,

$C_7H_4Br_8O_3$.

Trägt man Tetrabrompyrotritarsäure in gut getrocknetes überschüssiges Brom ein, so löst sie sich unter Erwärmung darin auf, ohne dass sich Bromwasserstoff entwickelt. Nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung der neuen Bromverbindung. Nach dem Verdunsten des Bromüberschusses wird das Reactionsproduct entweder in wenig Eisessig unter gelindem Erwärmen gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von Wasser als schweres, weisses, aus Nädelchen bestehendes Pulver gefällt, oder auf porösen Platten ausgebreitet und durch Uebergiessen mit wenig Eisessig und Chloroform von den leichter löslichen Nebenproducten befreit.

Die auf die eine oder die andere Art gereinigte Stubstanz krystallisirt man schliesslich aus heissem Benzol um, dem etwas Ligroïn zugesetzt wird.

Aus diesem Lösungsmittel scheidet sich die Säure in kleinen, meist schwach bräunlich gefärbten, harten Kryställchen ab, die fest an den Wänden des Krystallisirgefässes haften und sich nur schwer in heissem Benzol, Chloroform, Sckwefelkohlenstoff, leicht in Eisessig, gar nicht in Wasser und Ligroïn lösen.

Aus einer mit Ligroïn versetzten Lösung der neuen Säure in Chloroform krystallisiren bei langsamer Verdunstung aneinander gewachsene, undeutlich ausgebildete, kurze Prismen vom Schmelzpunkt 179—180°. Geringe, durch die Analyse nicht nachweisbare Verunreinigungen drücken übrigens den Schmelzpunkt erheblich herab, so beobachtete ich denselben mehrfach bei 168—170°. Die Bromverbindung schmilzt unter starker Entwicklung von Brom und Bromwasserstoff zu einem braunen Harz, aus dem sich nichts Krystallisirbares isoliren lässt. Die Ausbeute an Tetrabrompyrotritarsäuretetrabromid lässt zu wünschen übrig, es entstehen ungefähr 30—40 pCt. der theoretischen Menge. Seine Salze sind nicht existenzfähig. Beim Auflösen in ätzendem oder kohlensaurem Alkali erleidet die Säure eine tiefgreifende Zersetzung.

Durch Behandlung mit Natriumamalgam in der bei der Tetrabrompyrotritarsäure beschriebenen Art wurde Pyrotritarsäure in guter Ausbeute erhalten.

I. 0·2405 gr. Substanz = — CO_2 und 0·02 gr. H_2O.
0·301 gr. „ „ = 0·579 gr. Ag Br.
II. 0·2835 gr. Substanz = — CO_2 und 0·017 gr. H_2O
0·2005 gr. „ „ = 0·3868 gr. Ag Br.

	Gefunden: I.	II.	Ber. für $C_7H_4Br_8O_3$:
C	— %	— %	10.82 %
H	0.92 „	0.66 „	0.52 „
Br	81.85 „	82.09 „	82.47 „

Es ist mir bis jetzt nicht gelungen, auch nur annähernd mit dem berechneten Kohlenstoffgehalt stimmende Zahlen bei der Analyse zu erhalten, es ergaben sich stets 3—4 pCt. über die theoretische Menge. Die Ursache liegt wohl in der auf ein Mal erfolgenden Entwicklung von Brom und Bromwasserstoff beim Erhitzen der Substanz. Die Ergebnisse der Wasserstoff-

und Brom-Bestimmungen, sowie die glatte Ueberführbarkeit des neuen Körpers in Pyrotritarsäure lassen indess keine Zweifel über die Zusammensetzung desselben. Seine Bildungsweise lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$C_6H_3Br_4O.CO_2H + 2Br_2 = C_6H_3Br_8O.CO_2H.$$

Pentabrompyrotritarsäure,

$$C_6H_2Br_5O.CO_2H.$$

Tetrabrompyrotritarsäure wird mit überschüssigem Brom im zugeschmolzenen Rohr 1 Stunde auf 100° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohrs entweichen beträchtliche Mengen Bromwasserstoff. Nach dem Verdunsten des unangegriffenen Broms erstarrt der Rückstand zu einer krystallinischen Masse, die in wenig Eisessig gelöst wird. Auf Zusatz von Wasser fällt die neue Verbindung in weissen, glänzenden Blättchen aus, die sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, Wasser und Ligroïn ausgenommen, leicht lösen. Aus Chloroform-Ligroïn scheidet sie sich in glänzenden, rhomboëderähnlichen Gebilden, aus Schwefelkohlenstoff-Ligroïn in schönen, lanzettförmigen Krystallen ab. Die Ausbeute beträgt ungefähr 50 pCt. der Theorie.

Die Säure erweicht bei 190° und schmilzt scharf bei 197°. Sie schmilzt bei vorsichtigem Erhitzen im Proberöhrchen zum Theil unzersetzt unter geringer Bromwasserstoffentwicklung. Aus der Schmelze lässt sich ein Theil der Säure unverändert wiedergewinnen.

Ebenso wenig wie die beiden vorstehend beschriebenen Bromderivate liefert auch diese Verbindung beständige Salze.

0·221 gr. Substanz gaben 0·139 gr. CO_2 und 0·014 gr. H_2O.
0·208 gr. „ „ „ 0.3661 gr. Ag Br.

	Gefunden:	Ber. für $C_7H_3Br_5O_3$:
C	17·15 %	15·70 %
H	0·70 „	0·56 „
Br	74·89 „	74·76 „

Auch bei dieser Säure gab die Verbrennungsanalyse für Kohlenstoff zu hohe Zahlen.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Pyrotritarsäure.

Wie *Wislicenus* und *Stadnicki*[1]), die Entdecker der Pyrotritarsäure, fanden, wirkt Phosphorpentachlorid auf dieselbe bei 100° unter Bildung des Chlorids $C_6H_7O.COCl$ ein, das mit Wasser in Pyrotritarsäure und Salzsäure zerfällt.

Anders gestaltet sich die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf die Säure, wenn man bei höherer Temperatur im Einschmelzrohr operirt. Es entsteht in diesem Falle eine Substanz von der Zusammensetzung $C_7H_6Cl_2O_2$, die man sich aus der Pyrotritarsäure durch Aufnahme zweier Chloratome und Abspaltung eines Moleküls Wasser entstanden denken kann:

$$C_7H_8O_3 + Cl_2 = C_7H_6Cl_2O_2 + H_2O.$$

Es ist mir bis jetzt nicht gelungen, die Constitution dieses Körpers mit Sicherheit zu ermitteln.

Zur Darstellung der neuen Substanz verfährt man zweckmässig in folgender Weise: 1 Theil Pyrotritarsäure wird mit 4 Theilen Phosphorpentachlorid und 2 Theilen Phosphoroxychlorid (ohne Zusatz des letzteren verläuft die Reaction minder glatt) im zugeschmolzenen Rohr $1^1/_2$—2 Stunden auf 160—170° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres entweicht viel Salzsäure. Den Röhreninhalt, eine gelb bis braun gefärbte Flüssigkeit, giesst man in Eiswasser, schüttelt behufs Zersetzung des Phosphoroxychlorids tüchtig um und extrahirt mit Aether nach kurzer Zeit das ölige Reactionsprodukt. Die ätherische Lösung wird zuerst mit Eiswasser, dann zweimal mit verdünnter Sodalösung gewaschen, hierauf mit geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet. Die neue Verbindung stellt nach dem Verdunsten des Aethers (zuletzt im Vacuum) ein gelbes, schweres Oel von höchst eigenthümlichem, stechendem Geruch dar, das mit den üblichen Lösungsmitteln, ausgenommen Wasser, in allen Verhältnissen mischbar ist. Die Ausbeute ist bei vorsichtigem Arbeiten beinahe quantitativ.

Bei der Destillation geht eine geringe Menge eines farblosen Oels bei 230—235° über, während die Hauptmenge unter Salzsäurebildung verharzt. Dieselbe Zersetzung findet auch bei der Destillation im luftverdünnten Raum statt.

Das Destillat besitzt nicht mehr die ursprüngliche Zusammensetzung.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 146, 306.

Beim Stehen an feuchter Luft verwandelt sich die Chlorverbindung in Pyrotritarsäure, daneben entsteht auch viel Harz.

Natronlauge löst die Verbindung in der Kälte nicht, beim Kochen tritt Lösung ein, die von einer vollständigen Zersetzung begleitet ist. Alkoholisches Kali verwandelt das Oel unter Abscheidung von Chlorkalium in eine in Wasser unlösliche, dicke Flüssigkeit, die ich bis jetzt nicht in einer zur Untersuchung hinreichenden Menge darstellen konnte, da beim Arbeiten mit grösseren Mengen die Reaction eine zu heftige wird, die dann eine Zerstörung der angewandten Substanz zur Folge hat.

Auch Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei höherer Temperatur bewirken keine glatte Umbildung. Neben viel Harz entsteht ein leichtflüchtiges Oel, dessen Menge zur Untersuchung leider nicht ausreichte.

0.1552 gr. Substanz gaben 0.2451 gr. CO_2 und 0.0439 gr. H_2O
0.3465 gr. Substanz gaben 0.5155 gr. AgCl.

	Gefunden:	Ber. für $C_7H_6Cl_2O_2$:
C	43.07 %	43.52 %
H	3.14 „	3.11 „
Cl	36.80 „	36.78 „

Durch Einwirkung von Jodkalium auf eine alkoholische Lösung der Chlorverbindung bei Gegenwart von feinvertheiltem Kupfer oder Silber hoffte ich zu einer Verbindung $C_7H_6O_2$ zu kommen. In der That gelingt es auf diese Weise, das Chlor aus der Verbindung zu entfernen, die Reaction geht aber noch weiter bis zur Bildung des Pyrotritarsäureäthylesters, der durch eine Analyse und durch Verseifung leicht identificirt wurde.
0.3125 gr. Substanz gaben 0.724 gr. CO_2 und 0.202 gr. H_2O.

	Gefunden:	Ber. für $C_9H_{12}O_3$:
C	63.18 %	64.28 %
H	7.18 „	7.14 „

Die Bildung des Pyrotritarsäureesters beobachtete ich auch bei der Behandlung der Chlorverbindung mit Natriumamalgam in verdünnt alkoholischer Lösung neben Pyrotritarsäure, die vermuthlich aus dem Ester durch Verseifung entstanden ist.

Das Verhalten der Verbindung gegen Alkali und gegen Jodkalium und Silber schliesst die Annahme, dieselbe sei ein Säurechlorid, vollständig aus.

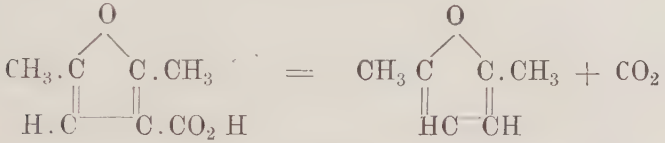
Aber auch die Vermuthung, dass ein lactonartiger Körper vorliege, erscheint nicht sehr wahrscheinlich, wenn man seine Unlöslichkeit in Natronlauge und das Verhalten desselben gegen alkoholisches Kali in Betracht zieht.

Verhalten der Pyrotritarsäure bei der Destillation.

Die für meine Versuche nöthige Pyrotritarsäure stellte ich mir aus Carbopyrotritarsäure dar, welche letztere sich nach der schönen Methode *L. Knorr*'s[1]) leicht aus Diacetbernsteinsäureester bereiten lässt.

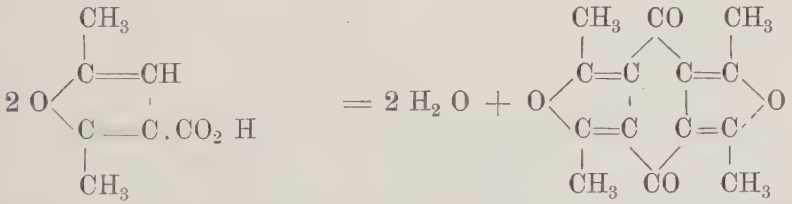
Die Carbopyrotritarsäure zerfällt bei der Destillation, wie schon *Harrow*[2]) fand, in Pyrotritarsäure und Kohlensäure.

Hierbei beobachtete ich das Auftreten zweier Nebenproducte, des Dimethylfurfurans, dessen Bildung durch folgende Formelgleichung veranschaulicht wird:



und einer Verbindung von der Zusammensetzung $C_7H_6O_2$, der jedoch nach ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften die verdoppelte Formel $C_{14}H_{12}O_4$ zukommen muss.

Ihre Entstehung aus Pyrotritarsäure (Uvinsäure) erkläre ich mir folgendermassen:



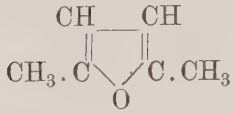
und bezeichne den neuen Körper als „Uvinon" (von Uvinsäure). Seine Bildungsweise ist analog derjenigen des Anthrachinons aus Benzoësäure. In der That ist das Uvinon in seinen äusseren Eigenschaften dem Antrachinon zum Verwechseln ähnlich.

---

[1]) Ber. chem. Ges. XVII, 2863.

[2]) Ann. Chem. Pharm. Bd. 201 pag. 158.

(1—4)-Dimethylfurfuran.



a) Aus Pyrotritarsäure: Zur Destillation der Carbopyrotritarsäure bediente ich mich einer Retorte, die mit einer doppelt tubulirten Vorlage verbunden war, welche wiederum durch ein weites, knieförmig gebogenes Glasrohr mit einer zweiten, ebensolchen Vorlage in Verbindung stand. An die zweite Vorlage war ein nach aufwärts gerichteter Kühler angesetzt.

Erhitzt man die in der Retorte befindliche Carbopyrotritarsäure (in Portionen von 50—100 g), so destilliren Pyrotritarsäure, Uvinon und Dimethylfurfuran über. Die beiden ersteren sammeln sich in der ersten Vorlage an, während das leicht flüchtige Furfuran sich neben wenig Pyrotritarsäure in der zweiten Vorlage condensirt. Es wird mit Natronlauge gewaschen und über Natrium destillirt, wobei es genau bei 94° übergeht.

Die Ausbeute beträgt ungefähr 5—7 % der Theorie.

Auch bei der Destillation von reiner Pyrotritarsäure bildet sich Dimethylfurfuran, besonders wenn die Destillation rasch geleitet wird und Ueberhitzung stattfindet, indessen ist die Ausbeute noch geringer.

b) Aus Acetonylaceton erhielt ich Dimethylfurfuran indem ich ersteres in Portionen von 3 g mit Chlorzink oder Phosphorsäureanhydrid (letzteres ist weniger geeignet) aus Fractionskölbchen destillirte.

Die gesammelten Destillate wurden mit Wasser gewaschen und über Natrium destillirt. Durch 1—2mal wiederholte fractionirte Destillation bekam ich das Dimethylfurfuran als eine bei 93—96° siedende Flüssigkeit, die sich in jeder Hinsicht identisch mit dem aus Pyrotritarsäure erhaltenen, leichtflüchtigen Nebenproducte erwies.

Die Ausbeute betrug 25 % der theoretischen Menge.

Das auf die eine oder andere Art dargestellte Dimethylfurfuran ist eine farblose, leicht bewegliche, sehr flüchtige Flüssigkeit (Sdp. 94°) von charakteristischem Geruch, unlöslich in Wasser und wässerigen Alkalien, in allen Verhältnissen mischbar mit

den meisten anderen üblichen Lösungsmitteln; durch concentrirte Mineralsäuren wird es, besonders in der Wärme, verharzt.

I. 0.2647 gr. Substanz gaben 0.728 gr. CO_2 und — H_2O.

II. 0.2885 gr. Substanz gaben 0.7975 gr. CO_2 und 0.217 gr. H_2O.

	Gefunden: I.	II.	Ber. für C_6H_3O:
C	75.01 %	75.38 %	75.00 %
H	—[1]) „	8.35 „	8.33 „

Das Dimethylfurfuran verbindet sich nicht mit Phenylhydrazin, selbst als ich die Mischung im Rohr 1 Stunde auf 150° erhitzte. Auch von Hydrazin (N_2H_4) wird es selbst bei langem Kochen und monatelangem Stehen nicht angegriffen; ebensowenig wird es durch Erhitzen mit reinem Wasser auf 170° verändert. Säuert man jedoch das Wasser mit Salzsäure schwach an, so wird Acetonylaceton zurückgebildet.

$$C_6H_8O + H_2O = C_6H_{10}O_2.$$

Bringt man Dimethylfurfuran zu einer Mischung von Phosphorpenta- und -oxychlorid, so wird es vollständig verharzt.

Bei 1—2stündigen Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor im Einschmelzrohr auf 150—170° wird es zum grössten Theil in harzige Körper umgewandelt, daneben erhielt ich in sehr geringer Menge ein mit Wasserdämpfen flüchtiges, unregelmässig siedendes Oel, das sich halogenfrei, aber, einer Verbrennungsanalyse zufolge, stark sauerstoffhaltig erwies.

0·142 gr. Substanz = 0·4175 gr. CO_2 und 0·1435 gr. H_2O.

Gefunden:

C 80.18 %

H 11.22 „

Vor ungefähr Jahresfrist ist das Dimethylfurfuran von *E. Fischer und Laycock*[2]) als Bestandtheil der Destillationsprodukte des Zuckers mit Kalk neben Monomethylfurfuran (Sylvan) und Furfuran aufgefunden worden. In diesen Destillationsprodukten kommt also letzteres mit seinen Homologen vergesellschaftet vor, wie dies ähnlich beim Pyrrol und Pyridin der Fall ist. Dieser Umstand scheint mir auch nicht dafür zu sprechen, das der von mir für Dimethylfurfuran gehaltene Körper ein Methylketopenten ist, wie dies *Fittig* annimmt. Es wäre auffallend, wenn neben

[1]) Die Wasserstoffbestimmung verunglückte.

[2]) Ber. chem. Ges. XXII. 101.

Furfuran und Sylvan auch ein Repräsentant der Pentamethylenreihe vorhanden wäre, nachdem derartige Verbindungen bis jetzt weder in den Produkten der trockenen Destillation des Holzes, noch der Steinkohlen, noch animalischer Abfälle aufgefunden wurden.

Schliesslich sei erwähnt, dass ich durch Destillation von Pyrotritarsäure oder deren Calciumsalz über erhitzten Kalk eine eigenthümlich riechende, von 50—200° siedende Flüssigkeit erhielt, die von Natrium unter Harzbildung und Wasserstoffentwickelung energisch zersetzt wird. Aus der erwähnten Flüssigkeit schied ich durch Destillation ein von 80—100° siedendes Oel ab, das durch den charakteristischen Geruch auf das Vorhandensein von Dimethylfurfuran hindeutet.

Das Auftreten eines flüchtigen Oels bei der Destillation der Pyrotritarsäure über Kalk hat schon vor längerer Zeit *C. Böttinger*[1]) beobachtet. Desgleichen erwähnt *L. Knorr* (loc. cit.) eines flüchtigen Oels, das er beim Erhitzen von Carbopyrotritarsäure mit Natronkalk erhielt. Es ist anzunehmen, dass auch dieser Körper kein reines Dimethylfurfuran darstellt.

Pentabrom-(1—4)-Dimethylfurfuran.

$C_6 H_3 Br_5 O$.

In einem geräumigen Kolben wird Acetonylaceton mit dem dreifachen Volum Eisessig gemischt und Brom in bedeutendem Ueberschusse zugegeben. Nach einiger Zeit erwärmt sich die Flüssigkeit, worauf die Masse zu einem aus Nadeln bestehenden Krystallbrei erstarrt. Es empfiehlt sich nur mit kleineren Mengen auf einmal zu arbeiten, da im andern Fall die Reaktion zu heftig wird. Die Krystalle werden durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt. Aus dieser scheidet Wasser ein dickes Oel ab, das den heftigen Geruch der gebromten Ketone zeigt. Es wurde nicht untersucht. Das Furfuranderivat ist leicht löslich in heissem Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol, unlöslich in Ligroïn und Wasser. Bei längerem Kochen seiner Lösungen wird es zersetzt. Aus Benzol-Ligroïn krystallisirt der neue Körper in weissen, seideglänzenden Nadeln, die bei 179 bis 180° unter Bromabspaltung schmelzen.

---

[1]) Die Notiz findet sich in der Dissertation von *Haiss*, über Ditolylpropionsäure, München 1872.

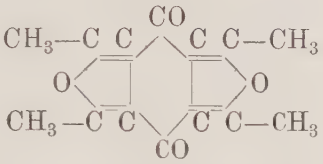
0.2165 gr. Substanz = 0.4155 gr. Ag Br.

Gefunden:	Ber. für $C_6 H_3 Br_5 O$:
Br = 81.67 %	81.46 %

Die Bildung des Pentabromdimethylfurfurans kann durch folgende Gleichung veranschaulicht werden:

$$C_6 H_{10} O_2 + 5 Br_2 = C_6 H_3 Br_5 O + 5 H Br + H_2 O.$$

Uvinon.



Dasselbe entsteht, wie schon erwähnt, bei der Destillation der Carbopyrotritarsäure resp. der Pyrotritarsäure und geht hauptsächlich gegen Ende der Destillation mit Pyrotritarsäure gemengt in die Vorlage über. Das gesammte Destillat behandelt man hierauf zur Lösung der Säure mit verdünnter Natronlauge, kocht das ungelöste mit wenig concentrirter Natronlauge aus und krystallisirt den Rückstand hierauf aus siedendem Eisessig um. Der neue Körper krystallisirt daraus in gelblichen, mehrere Zoll langen, zu Bündeln vereinigten, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 247.5°, die grosse Aehnlichkeit mit dem aus Eisessig krystallisirten Anthrachinon zeigen.

0.24 gr. Substanz gaben 0.606 gr. CO_2 und 0.1074 gr. $H_2 O$

	Gefunden:	Ber. für $C_{14} H_{12} O_4$:
C	68.86 %	68.68 %
H	4.97 „	4.92 „

Die Ausbeute ist gering. Ich erhielt aus 1 kg Carbopyrotritarsäure gegen 20 g Uvinon. Es ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kochendem Alkohol, Aceton und Benzol, etwas leichter in heissem Eisessig. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich unzersetzt mit prachtvoll grüner Fluorescenz. Es sublimirt in feinen, gelben Nadeln. Durch Kochen mit Ammoniak oder Natronlauge bei Gegenwart von Zinkstaub wird es nicht verändert.

Erhitzt man Uvinon mit Eisessig und Zinkstaub und giesst die Lösung in Wasser, so scheidet sich ein leicht veränderliches, in Natronlauge lösliches Reductionsproduct ab, das ich aber bis

jetzt nicht in reinem Zustande erhalten konnte. Destillirt man Uvinon über erhitzten Zinkstaub, so verkohlt es zum grössten Theil, eine geringe Menge geht unzersetzt in die Vorlage über.

Ich hoffte durch schmelzendes Kali eine Spaltung des Uvinons in Pyrotritarsäure bewerkstelligen zu können, indess tritt hierbei vollständige Verkohlung ein. Dieselbe Wirkung zeigt ein Gemisch von Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid, wenn man es mit Uvinon erhitzt.

Salzsaures Hydroxylamin verwandelt in alkoholischer Lösung beim Erhitzen auf 150° das Uvinon theilweise in einen in Natronlauge löslichen Körper, der aus der alkalischen Lösung durch Mineralsäuren gefällt wird. Der schlechten Ausbeute wegen konnte auch dieser Körper nicht näher untersucht werden.

Octobrom-Uvinon,

$C_{14} H_4 Br_8 O_4$.

Zur Darstellung desselben erhitzte ich Uvinon mit überschüssigem Brom im zugeschmolzenen Rohre eine Stunde auf 100°. Beim Oeffnen des Rohres entweicht viel Bromwasserstoff. Die neue Verbindung scheidet sich aus ihrer Lösung im überschüssigen Brom beim langsamen Erhalten in grossen, rothgelben Prismen mit aufgesetzter Pyramide ab. Bei rascher Verdunstung des Broms erhält man die Substanz in mikroskopisch kleinen, gelben Kryställchen. Sie ist schwer löslich in allen Lösungsmitteln und verkohlt bei sehr hoher Temperatur unter Entwickelung von Brom und Bromwasserstoff.

0.26 gr. Substanz = 0.447 gr. Ag Br.

Gefunden:	Ber. für $C_{14} H_4 Br_8 O_4$:
Br 73.15 %	72.73 %

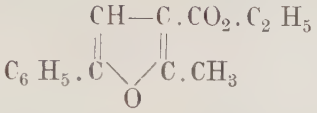
Lässt man Brom in der Kälte auf Uvinon einwirken, so erhält man unter Entwicklung von viel Bromwasserstoff noch bromreichere Verbindungen. Wahrscheinlich hat in der Kälte nicht nur Substitution, sondern auch eine theilweise Addition von Brom stattgefunden. Im Uebrigen zeigen die so erhaltenen Körper in ihren Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit dem Octobromuvinon.

I. 0.0419 gr. Substanz = 0.078 gr. Ag Br.
II. 0.2437 „ „ = 0.4297 „ Ag Br.

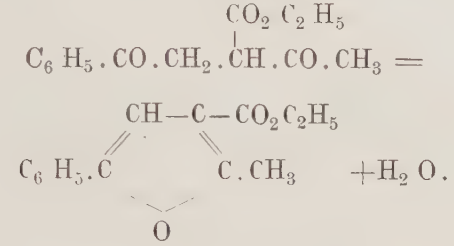
Gefunden:	I.	II.
Br.	79.21 %	75.03 %

3. Furfuranderivate aus Phenacylacetessigäther und Phenacylaceton.

(1—4)-Phenylmethylfurfuran-(3)-carbonsäureaether.



a) Aus Phenacylacetessigäther: Die Verbindung entsteht ziemlich glatt beim Kochen des Diketonsäureäthers mit verd. Salzsäure am Rückflusskühler.



Weltner (l. c.) versuchte vor längerer Zeit auf obigem Wege das Phenacylaceton (Acetophenonaceton) darzustellen. Er erhielt eine ölige Substanz, die nach einer von ihm ausgeführten Analyse Zahlen gab, die der Zusammensetzung des gesuchten Doppelketons entsprachen. Ich habe *Weltner's* Versuch wiederholt. Phenacylacetessigäther wurde längere Zeit mit verdünnter Salzsäure gekocht und hierauf mit Wasserdampf destillirt. Das Oel geht nur sehr langsam über. Hierbei machte sich der höchst charakteristische Geruch des Phenylmethylfurfurans (s. u.) bemerkbar. Das Destillationsprodukt stellte ein schweres gelbliches Oel dar, das mit alkoholischem Kali verseift wurde. Die Lösung wurde mit Wasser verdünnt, wodurch Trübung eintrat, die ich durch Ausschütteln mit Aether beseitigte. Beim Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit fiel eine Säure in weissen, krystallinischen Flocken aus, die nach dem Umkrystallisiren in Nadeln vom Schmelzpunkt 180—181° erhalten wurde. Die Säure ist Phenylmethylfurfurancarbonsäure (s. u.). Durch Einwirkung der verdünnten Salzsäure auf Phenacylacetessigäther entsteht demnach der Aethyläther einer Furfurancarbonsäure.

Ein Theil dieses Aethers wird bei längerer Dauer der Einwirkung durch die Mineralsäure verseift, wobei die freie Säure partiell in Kohlensäure und Phenylmethylfurfuran zerfällt. Ein solches Gemenge kann bei einem bestimmten Mischungsverhältniss ganz wohl bei der Analyse Zahlen geben, die der Zusammensetzung des Phenacylacetons entsprechen. *Weltner's* Säure vom Smp. 179° (l. c.), die er durch Behandlung der alkoholischen Lösung seines vermeintlichen Diketons mit Natriumamalgam erhielt, ist zweifellos identisch mit Phenylmethylfurfurancarbonsäure. Ihre Entstehung bei der Einwirkung des Natriumamalgam's auf das vermeintliche Doppelketon erklärt sich daraus, dass ersteres nicht als solches, sondern als alkoholisches Natron verseifend auf den Ester eingewirkt hat.

b) Aus Phenylacetylenacetessigsäure: Der Ester wurde durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoholische Lösung der Säure und Behandeln des mit Wasser ausgefällten Produktes mit verdünnter Sodalösung als gelbliches Oel von schwach ätherischem Geruche erhalten, welches in kleinen Mengen fast unzersetzt destillirt.

0·2026 gr. Substanz gaben bei der Verbrennung
0·542 gr. CO_2
und 0·1127 gr. H_2O.

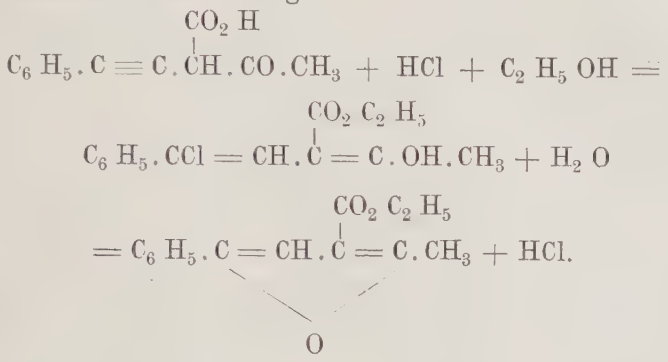
Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_{14}O_3$:
C 72·96 %	73.04 %
H 6·18 „	6·08 „.

Ich hielt die Verbindung anfangs für den Aether der ursprünglichen Säure. Bei der Verseifung des Esters wurde jedoch Phenylmethylfurfurancarbonsäure erhalten. Da die Phenylacetylenacetessigsäure durch Alkali nicht verändert wird, so musste die Umlagerung in das Furfuranderivat während der Esterificirung eingetreten sein. Diese Umbildung kann in zweierlei Weise erfolgt sein: Entweder nimmt man an, dass die ursprüngliche Säure zuerst esterificirt wurde und das dabei auftretende Wasser sich an den Ester angelagert hat unter Rückbildung des Phenacylacetessigesters, welcher dann in normaler Weise in das Furfuranderivat übergehen konnte:

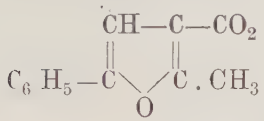
$$C_6H_5.C{\equiv}C.\underset{\displaystyle CO_2H}{\underset{|}{CH}}.CO.CH_3 + C_2H_5OH =$$

$$C_6H_5.CO.CH_2.\underset{\displaystyle CO_2C_2H_5}{\underset{|}{CH}}.CO.CH_3$$

oder es trat neben der Esterifizirung Anlagerung eines Moleküls Salzsäure unter Uebergang der dreifachen Bindung in die Doppelbindung ein, worauf unter Ringschliessung die Salzsäureabspaltung in anderem Sinne erfolgt:



Phenylmethylfurfurancarbonsäure.



Ihre Enstehung aus dem Aethyläther durch Verseifung mit alkoholischem Kali ist vorstehend beschrieben worden.

Aus Phenylacetylenacetessigsäureerhält man sie durch kurzes Kochen mit Salzsäure, Jodwasserstoffsäure oder verdünnter Schwefelsäure. Daneben bildet sich etwas Phenylmethylfurfuran. Aus verdünntem Alkohol und hierauf aus Benzol und Petroläther umkrystallisirt, stellt die neue Säure schöne, weisse, glänzende Nadeln dar, welche bei 180—181° schmelzen. Sie ist leicht in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Essigsäure, schwer in kochendem Petroläther löslich. Schon bei 100° fängt die Substanz an in Form langer, weisser Nadeln zu sublimiren, welche dem Phtalsäureanhydrid täuschend ähnlich sehen und den unveränderten Schmelzpunkt 180—181° zeigen.

0.2338 gr. Substanz gaben bei der Verbrennung
0.6082 gr. CO_2
und 0.1104 gr. H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{12}H_{10}O_3$:
C 70.94 %	71.28 %
H 5.24 „	4.95 „

Setzt man zur wässerigen Lösung des Natriumsalzes der Phenylmethylfurfurancarbonsäure salzsaures Phenylhydrazin, so scheidet sich die Säure unverändert aus. Phenylhydrazin wirkt also nicht auf dieselbe ein.

Auch durch Erhitzen der Säure mit freiem Phenylhydrazin im Ueberschuss konnte kein Hydrazon gewonnen werden.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in schwach alkalischer Lösung bildet sich glatt Benzoësäure.

Natriumamalgam in verdünnter, alkoholischer Lösung verändert die Säure nicht. Durch Erhitzen der Carbonsäure mit Wasser auf 240—250° im Einschmelzrohr entsteht unter Kohlensäureabspaltung Phenylmethylfurfuran. Dasselbe entsteht auch auf analoge Weise durch Kochen der Säure mit Salzsäure, Jodwasserstoffsäure, oder verdünnter Schwefelsäure und durch Destillation über erhitzten Zinkstaub. In letzterem Falle verläuft die Reaktion besonders glatt, da das Phenylmethylfurfuran durch schwach glühenden Zinkstaub fast gar nicht verändert wird. Es bildet sich dabei nur eine sehr geringe Menge eines Kohlenwasserstoffes. Bei diesem Prozesse ist es jedenfalls das im Zinkstaub in reichlicher Menge enthaltene Zinkoxyd, welches die Kohlensäureabspaltung bewirkt.

Durch Erhitzen des Calciumsalzes mit Kalkhydrat wird kein Phenylmethylfurfuran gebildet. Es scheint das überschüssige erhitzte Kalkhydrat eine tiefergehende Zersetzung zu bewirken. Kochendes Acetylchlorid verändert die Säure nicht.

Durch längeres Kochen mit Essigsäureanhydrid erleidet dieselbe eine interessante Umwandlung. Es bildet sich ein weiter unten zu beschreibender, krystallisirter Körper, welcher sich in kohlensaurem Alkali auch beim Kochen nur äusserst langsam löst, freies Alkali löst ihn dagegen schon in der Kälte.

Das Kaliumsalz ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt aus der stark concentrirten Lösung wasserfrei in grossen Blättern. In überschüssigem Alkali ist es äussert schwer löslich.

0.0562 gr. Substanz gaben 0.02519 gr. K_2SO_4.

	Gefunden:	Berechn. für $C_{12}H_9O_3K$:
K	16.50 %	16.25 %

Das Ammoniumsalz krystallisirt in langen Nadeln. Bei längerem Stehen über Schwefelsäure im Exsiccator entweicht das Ammoniak vollständig.

Das Calciumsalz, erhalten durch Fällung des Natriumsalzes mit Chlorcalcium, stellt feine, weisse, verfilzte Nädelchen dar, welche schwer in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser löslich sind.

Das Silbersalz ist ein weisses, lichtbeständiges, krystallinisches Pulver, welches auch in kochendem Wasser schwer löslich ist.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Phenylmethylfurfurancarbonsäure.

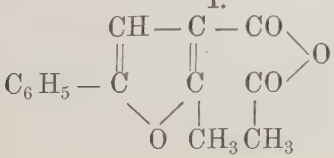
Diese Säure wird mit Essigsäureanhydrid in beträchtlichem Ueberschuss gekocht und der grösste Theil des letzteren verdampft. Die zurückbleibende Flüssigkeit scheidet nach kurzem Stehen an der Luft weisse, glänzende Blättchen ab, welche mit verdünnter Sodalösung behandelt und aus Aether umkrystallisirt werden. Man erhält so die Substanz in Form grosser, durchsichtiger, flacher Tafeln, welche sich leicht in Aether, Alkohol und Benzol, schwer in Petroläther lösen und unscharf bei 80—83° schmelzen. Dieselben werden durch Kochen mit Wasser nicht zersetzt. Kochende Sodalösung verändert den Körper auch nach längerem Erhitzen nur zum Theil. In freiem Alkali ist derselbe dagegen in der Wärme wie in der Kälte leicht löslich, wobei Phenylmethylfurfurancarbonsäure regenerirt wird. Wie die Analyse ergab, ist eine Acetylgruppe an Stelle eines Wasserstoffatomes in die Säure eingetreten.

0.2448 gr. Substanz gaben bei der Verbrennung
0.6212 gr. CO_2
und 0.1162 gr. H_2O.

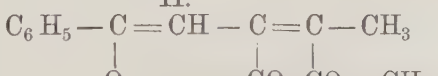
	Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_{12}O_4$:
C	69.20 %	68.85 %
H	5.27 „	4.92 „

Bei Beurtheilung der Constitution dieses Körpers kommen hauptsächlich zwei Fälle in Betracht. Das Essigsäureanhydrid konnte auf die Carbonsäure gewirkt haben unter Erzeugung eines gemischten Anhydrides oder es konnte ein laktonartiger Körper entstanden sein.

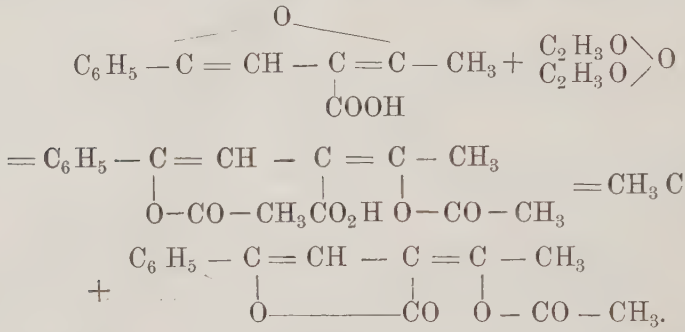
I.



II.



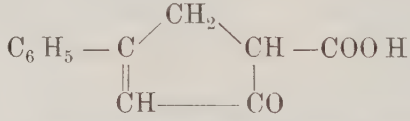
Beide Verbindungen besitzen dieselbe empirische Zusammensetzung $C_{14}H_{12}O_4$. Die grosse Beständigkeit des Körpers beim Kochen mit Wasser und kohlensaurem Alkali macht es höchst wahrscheinlich, dass derselbe ein Lakton ist. Die Reaktion ist in diesem Falle in folgender Weise vor sich gegangen:



Demnach hat sich Essigsäureanhydrid intermediär unter Lösung des Furfuranringes und Bildung einer diacetylirten Dioxycarbonsäure addirt. Die Laktonbildung geht hierauf wahrscheinlich in der Weise vor sich, dass die an dem zum Carboxyl in γ-Stellung stehendem Kohlenstoffatome befindliche Acetylgruppe als Essigsäure austritt.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phenylmethylfurfurancarbonsäure.

Von dem Gedanken ausgehend, dass diese Säure, wenn ihr wirklich die von *Fittig* (l. c.) zugeschriebene Constitution als Phenylketopentencarbonsäure:



zukäme, ihren Ketonsauerstoff bei Behandlung mit Phosphorpentachlorid gegen Chlor austauschen müsse, wurden folgende Versuche ausgeführt:

Erhitzt man die Säure auf dem Wasserbade mit etwas mehr als der berechneten Menge PCl_5 und etwas Phosphoroxychlorid, so tritt nach kurzer Zeit vollständige Lösung ein. Nach dem Erkalten wurde der Kolbeninhalt auf Eis gegossen, worauf sich bald eine bräunlich gefärbte krystallinische Substanz ausschied. Bei der Untersuchung dieses Körpers zeigte sich, dass,

wenn überhaupt eine gechlorte Verbindung entstanden war, dieselbe äusserst leicht zersetzlich sein müsse. Es gelang zwar durch Umkrystallisiren aus Ligroïn oder Alkohol Körper zu erhalten, die einen Chlorgehalt bis zu 16 % ergaben, aber durch wiederholtes Umkrystallisiren oder durch Auflösen in Sodalösung wurde die ursprüngliche Säure regenerirt.

Um die zersetzende Wirkung des Wassers möglichst einzuschränken, habe ich bei den nachfolgenden Versuchen erst die Reaktions-Flüssigkeit mit viel Aether gemischt und diese dann durch Schütteln mit Eisstückchen von den Chloriden des Phosphors befreit. Die mit Chlorcalcium getrocknete ätherische Lösung wurde hierauf im Vacuum vom Lösungsmittel befreit.

Auf diese Weise gelang es bei zwei aufeinanderfolgenden Versuchen zwei wohlcharakterisirte, aber ausserordentlich leicht zersetzliche Verbindungen zu isoliren, von denen die beim ersten Versuch erhaltene bei 83° schmolz, sich aus Benzol und Ligroïn in schönen, langen, weissen Nadeln ausschied und Chlor enthielt. Beim zweiten Versuch wurde ein bei 216° schmelzender, ebenfalls in weissen Nadeln krystallisirender Körper gewonnen, der aber so gut wie chlorfrei war.

I. 0·2182 gr. Substanz = 0·1514 gr. AgCl.
II. 0·2634 gr. „ „ = 0.0069 gr. AgCl.

Gefunden:

	I.	II.
Cl	17·17 %	0·67 %

Beide Körper lösen sich in Sodalösung rasch auf, beim Ansäuern fällt Phenylmethylfurfurancarbonsäure aus. Beide Substanzen erwiesen sich stark phosphorhaltig, sie müssen daher als ätherartige Verbindungen der Phosphorchloride aufgefasst werden. Ihre Entstehung ist so zu deuten, dass die Carboxylgruppe mit PCl_5 oder $POCl_3$ sich unter Abspaltung eines Moleküls HCl verbunden hat:

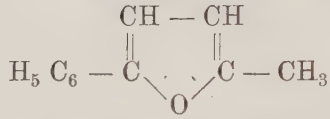
$$R.COOH + POCl_3 = R.COO.POCl_2 + HCl.$$

War dann die Zersetzung dieser anhydridartigen Verbindung durch das Behandeln mit Eis nicht allzusehr vorgeschritten, so blieben noch ein oder mehrere Chloratome in der Verbindung enthalten, wie dies bei der Substanz I der Fall war, während im zweiten Körper die ursprünglich darin vorhandenen Chloratome als durch Hydroxyle ersetzt, angenommen werden müssen.

Ich hoffte durch Erhitzen der Furfurancarbonsäure mit PCl_5 und $POCl_3$ bei höherer Temperatur zu phosphorfreien gechlorten Produkten zu gelangen. Als jedoch das Gemisch im Rohr auf 120° erhitzt wurde, trat totale Verkohlung ein.

Ueberblickt man diese Ergebnisse, so kommt man für die Säure zum Schlusse, dass in ihr kein Ketonsauerstoff enthalten sein kann.

(1—4)-Phenylmethylfurfuran.



a) Aus Phenacylaceton: Das Diketon wird mit seinem zweifachen Gewicht rauchender Salzsäure vermischt und in einem mit Steigerohr versehenen Kolben zehn Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt. Man verdünnt mit Wasser und destillirt im Wasserdampfstrom. Der neue Körper sammelt sich in der Vorlage als schweres in Wasser untersinkendes Oel, welches mit einem Krystall derselben Substanz in Berührung gebracht augenblicklich erstarrt, sonst aber manchmal ziemlich lange im Zustande der Ueberschmelzung flüssig bleibt. Es kommt indessen auch vor, dass schon im Kühlrohr Krystallisation eintritt. Die Ausbeute beträgt 60—70 % der theoretischen; bei Anwendung von Essigsäureanhydrid als wasserentziehendes Mittel ist dieselbe geringer (40—50 %).

Aus dem Destillationsrückstand scheidet sich in geringer Menge eine mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Substanz ab, welche aus Alkohol in grossen Blättern krystallisirt.

Dieser Körper erwies sich als Benzoylpropionsäure.

b) Aus Phenylacetylenacetessigsäure resp. aus Phenylmethylfurfurancarbonsäure:

Ueber die Entstehung des Furfurans aus diesen beiden Säuren wurde bereits berichtet. (s. o.)

Die neue Substanz besitzt ein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen und einen höchst charakteristischen, etwas an Diphenylmethan erinnernden Geruch. Sie ist unlöslich in Wasser und wässerigen Alkalien, sehr leicht löslich in Aether, Alkohol, Essigsäure, Chloroform, Benzol, Petroläther und Schwefelkohlenstoff, in Schwefelsäure löst sie sich mit bräunlicher Farbe und

blauer Fluorescenz. Beim langsamen Verdunsten einer verdünnten alkoholischen Lösung erhält man die Verbindung in mehrere Centimeter langen, glänzenden, weissen Nadeln, welche bei 41—42° schmelzen und bei 235° unzersetzt destilliren.

0.2332 gr. Substanz gaben bei der Verbrennung
0.7118 gr. CO_2
und 0.136 gr. H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_{10}O$:
C 83.25 %	83.54 %
H 6.50 „	6.33 „

Eine Dampfdichtebestimmung (nach *V. Meyer)* ergab folgendes Resultat:

0.0567 gr. Substanz gaben bei der Vergasung ein 8.6 Kbcm. Luft bei 13° und 759 mm Druck entsprechendes Volum.

Berechnet für $C_{11}H_{10}O$:	Gefunden:
D 5.47.	5.42.

Mit Hydroxylamin oder Phenylhydrazin verbindet es sich in keiner Weise. Auch das weit energischer wie das Phenylhydrazin wirkende Diamin $NH_2 — NH_2$, das ich der Freundlichkeit seines Entdeckers Dr. *Th. Curtius* verdanke, wirkt auf das Furfuran weder beim Kochen noch in der Kälte ein. Ebenso bleibt es beim Erhitzen mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid vollkommen unverändert. Gegen alkoholisches Ammoniak zeigt es sich beständig, auch wenn es mit demselben im Einschmelzrohr auf 180° erhitzt wird. Dasselbe Verhalten zeigt es gegen manche Reduktionsmittel. Durch Natriumamalgam in verdünnter, alkoholischer Lösung wird die Substanz weder in der Wärme, noch in der Kälte selbst bei mehrtägiger Einwirkung angegriffen. Auch bei der Destillation über erhitzten Zinkstaub tritt nur zum allergeringsten Theile Reduktion ein. Das in der Vorlage sich ansammelnde Oel ist beinahe reines Phenylmethylfurfuran, welches krystallinisch erstarrt und durch Abpressen von der geringen Menge anhängenden Kohlenwasserstoffs befreit werden kann. In alkoholischer Lösung mit Zink und Salzsäure gekocht, erleidet die Substanz eine tiefergehende Zersetzung unter Bildung complicirt zusammengesetzter Reduktionsprodukte. Durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösuug oder mit Kaliumpermanganat in schwach alkalischer Lösung bei 50—60° entsteht Benzoësäure in fast theoretischer Menge. Auf etwa gebildete Phtalsäure wurde mit Resorcin vergeblich geprüft.

Das Phenylmethylfurfuran verwandelt sich nach längerem Stehen, schneller, wenn es dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt ist, auch in verschlossenen Gefässen unter Zersetzung in ein gelbes Oel. Dieses Oel hält *Fittig* für eine einheitliche Substanz und zwar für die tautomere Form des Phenylketopentens. *Schloesser* [1]) bekam daraus durch Behandlung mit Phenylhydrazin ein Hydrazon.

Ich habe das ölige Umwandlungsprodukt ebenfalls untersucht und konnte vor allem constatiren, dass dasselbe keineswegs einheitlicher Natur sei. Eine Quantität des Oels unterwarf ich der Destillation. Zuerst ging etwas Wasser über, dann bis 235° einige Oeltropfen, die den Geruch des unveränderten Furfurans besassen. Von da bis gegen 250° ging ein rothbraunes Oel über, das einen benzaldehydartigen Geruch zeigte. Im Kölbchen blieb ein beträchtlicher Rückstand, der aus hochsiedenden Zersetzungsprodukten bestand. Eine andere Portion des Oels wurde im Wasserdampfstrom destillirt. Es destillirte nur ungefähr $^1/_3$ der Substanz über. Im Rückstand bleibt ein dickes dunkelgefärbtes Oel. Das Destillat wurde in Aether aufgenommen, mit K_2CO_3 getrocknet, der Aether abgedampft und der ölige Rückstand in vacuo getrocknet. Eine Verbrennungsanalyse zeigte, dass hier ein Oxydationsprodukt vorlag, das annähernd die Zusammensetzung $C_{11}H_{10}O_2$ besitzt.

0.3819 gr. Substanz gaben 1.0723 gr. CO_2 und 0,2008 gr. H_2O.

	Gefunden:	Ber. für $C_{11}H_{10}O_2$:
C	76.57 %	75.85 %
H	5.84 „	5.74 „

Aus diesen Beobachtungen geht hervor, dass das Phenylmethylfurfuran bei längerem Liegen keine einfache Umlagerung erleidet, sondern dass hiebei eine wie es scheint, ziemlich complicirte Veränderung durch Oxydation eintritt.

Wie das Dehydrophenacylaceton (s. d. Absatz: γ-Diketone) giebt auch das isomere Phenylmethylfurfuran mit Phosphoroxy- und -pentachlorid erwärmt eine schön blaue Färbung, die nach einiger Zeit in Roth übergeht. Aus dem Reactionsproducte konnten ausser wenig unverändertem Furfuran nur harzige Massen gewonnen werden.

---

[1]) Liebigs Ann. 250 pag. 223.

Bromphenylmethylfurfurantetrabromid.

$C_{11} H_9 OBr_5$.

Diese Verbindung entsteht durch Einwirkung von Phenylmethylfurfuran auf überschüssiges Brom in der Kälte. Das Brom, etwa die fünfzehnfache Menge des anzuwendenden Phenylmethylfurfurans, befand sich in einem Proberöhrchen, welches mit einer Kältemischung (Eis und Kochsalz) umgeben war. Die Temperatur wurde so niedrig gehalten, dass während der Reaktion stets ein Theil des Broms gefroren blieb. Die zu bromirende Substanz trägt man in kleinen Portionen ein, wobei jedesmal heftiges Zischen unter Entwickelung von Bromwasserstoff und beträchtliche Temperaturerhöhung eintritt. Nachdem alles eingetragen, bleibt die Masse noch ungefähr eine halbe Stunde in der Kältemischung und wird hierauf in einem Schälchen von Brom und Bromwasserstoff durch Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur befreit. Während des Verdunstens scheiden sich aus broncegläzenden Blättchen bestehende Krusten ab, welche mit harzigen Massen verunreinigt sind. Das Reaktionsprodukt wird mit Aether in der Kälte ausgewaschen, wodurch ein grosser Theil der Verunreinigungen sowie noch anhängendes Brom und Bromwasserstoff in Lösung gehen. Der Rückstand wird zweimal mit kochendem Eisessig behandelt, mit Wasser gewaschen und in vacuo über Schwefelsäure getrocknet. Die neue Verbindung stellt kleine Blättchen von prächtigem, broncefarbigem Metallglanz dar, welche in der Kälte in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich sind. Beim Erwärmen mit Aether, Alkohol, Chloroform, oder Benzol tritt langsam Lösung ein, die aber von einer Zersetzung der Substanz begleitet ist. Nur gegen kochenden Eisessig zeigt sich der Körper beständiger.

Wendet man Benzol als Lösungsmittel an, so scheiden sich beim Verdunsten der Lösung, neben einer weissen, amorphen Substanz feine, verfilzte, gelbe Nadeln aus, die ich aber bis jetzt nicht in reinem Zustande habe erhalten können. Das Pentabromphenylmethylfurfuran schwärzt sich bei 200° und schmilzt bei 208—210°.

0.307 gr. Substanz gaben bei der Brombestimmung 0.519 gr. AgBr.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{11} H_9 OBr_5$:
Br	72.09 %	71.81 %.

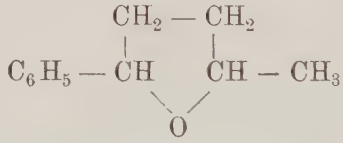
Die Analyse giebt keinen Aufschluss darüber, wieviel Bromatome addirt worden und wieviel substituirend eingetreten sind. Da aber das Phenylmethylfurfuran, wie weiter unten gezeigt werden soll, vier Wasserstoffatome addirt, so ist es sehr wahrscheinlich, dass vier Bromatome unter Lösung der doppelten Bindungen in den Furfuranring aufgenommen werden, während das fünfte an Stelle eines Wasserstoffatoms tritt. Die Stellung desselben ist unbekannt.

Die neue Bromverbindung spaltet schon bei 100° Brom ab, welches sich durch seinen Geruch deutlich bemerkbar macht. Mit einer wässerigen Lösung von schwefliger Säure gekocht, tritt Entfärbung ein. Diese neue Verbindung ist amorph, schwer löslich in Alkohol, leicht in Aether und Benzol. Sie krystallisirt nicht, sondern scheidet sich beim Verdunsten des Lösungsmittels als Harz aus.

Das Bromphenylmethylfurfurantetrabromid bildet sich nur in der Kälte. Setzt man zu einer Lösung von Phenylmethylfurfuran in Schwefelkohlenstoff oder Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur Brom, so tritt augenblicklich heftige Bromwasserstoffentwickelung ein. Beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleiben harzige Produkte.

(1—4)-Tetrahydrophenylmethylfurfuran.

(Phenylmethyltetramethylenoxyd.)



Behufs Darstellung dieses Körpers trägt man in eine Lösung von Phenylmethylfurfuran in absolutem Alkohol, welche sich in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben befindet, in kleinen Portionen metallisches Natrium, das 2—3 fache der theoretischen Menge, ein. Sobald die Ausscheidung von Natrium-Alkoholat beginnt, setzt man wieder Alkohol zu, da es nicht räthlich ist, sogleich die ganze zur Bildung und Lösung des Alkoholats nöthige Menge anzuwenden, weil sonst in Folge der starken Verdünnung die Reduktion weit langsamer verläuft. Die Flüssigkeit, welche sich

anfangs gelb färbt, wird gegen Ende der Reaktion fast vollkommen farblos. Nachdem alles Natrium gelöst ist, setzt man unter guter Kühlung vorsichtig Wasser zu. Die stark verdünnte Lösung, welche milchig getrübt ist, wird mit Schwefelsäure schwach sauer gemacht und hierauf mit Aether zweimal ausgeschüttelt. Die Lösung trocknet man mit Chlorcalcium und verdunstet den Aether. Es hinterbleibt eine ölige Flüssigkeit, die noch Alkohol enthält und von diesem durch fraktionirte Destillation getrennt wird. Das über 150° übergehende wird behufs vollständiger Abscheidung von noch vorhandenen geringen Mengen Wasser und Alkohol mit metallischem Natrium gekocht und über Natrium fraktionirt destillirt. Man erhält so das Tetrahydrophenylmethylfurfuran als ein farbloses, leicht bewegliches Oel von eigenthümlichem Geruche, welches unzersetzt bei ungefähr 230—235° siedet. Dasselbe ist unlöslich in Wasser und wässerigem Alkali, und in allen Verhältnissen mischbar mit Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform und Petroläther.

I. 0.2672 gr. Substanz gaben 0.759 gr. CO_2 und 0.216 gr. H_2O.
II. 0.1137 gr. „ „ 0.3409 gr. CO_2 und 0.0943 gr. H_2O.

	Gefunden: I.	II.	Ber. für $C_{11}H_{14}O$:
C	81.14%	81.77%	81.48%
H	9.98 „	9.21 „	8.64 „

Auch auf einem anderen Wege konnte Phenylmethyltetrahydrofurfuran, wenn auch nicht in reinem Zustande erhalten werden. Wie oben erwähnt wird Phenylmethylfurfuran bei der Destillation über mässig erhitztem Zinkstaub fast gar nicht angegriffen. Auch dessen Carbonsäure zerfällt hierbei glatt in CO_2 und das freie Furfuran. Nimmt man aber die Destillation bei höherer Temperatur vor, so wird das Destillat nicht mehr fest. Es enthält dann neben geringen Mengen eines Kohlenwasserstoffes hauptsächlich die Tetrahydroverbindung. Dasselbe Gemenge wird auch erhalten, wenn man Phenylacetylenacetessigsäure über stark erhitzten Zinkstaub destillirt.

I. 0.1789 gr. Substanz = 0.6553 gr. CO_2 und 0.1421 gr. H_2O.
II. 0.1601 gr. „ = 0.5116 gr. CO_2 und 0.1341 gr. H_2O.

	Gefunden: I.	II.
C	86.19%	87.14%
H	8.82 „	9.3 „

Das reine Furfuranderivat hält, wie auch aus den analytischen Daten ersichtlich ist, trotz der Behandlung mit Natrium, hartnäckig geringe Mengen Wasser und Alkohol zurück.

Dass die Verbindung ohne erhebliche Einwirkung über Natrium destillirt werden kann, spricht entschieden gegen das Vorhandensein einer Hydroxylgruppe. Da die Unrichtigkeit der *Fittig*'schen Ketopentenformel für erwiesen angesehen werden darf, wenn es gelingt, mit Sicherheit nachzuweisen, dass die Tetrahydroverbindung kein Hydroxyl enthält, so wurden noch einige Versuche in anderer Richtung zu diesem Zwecke angestellt.

Das Reduktionsprodukt erhitzte ich mit Acetyl- und Butyrylchlorid. Es trat schwache Erwärmung und geringe Salzsäureentwicklung auf. Es gelang aber nicht durch Destillation aus dem Reaktionsprodukt einen Ester abzuscheiden. Es wurden nur unregelmässig siedende, etwas Chlor enthaltende Flüssigkeiten isolirt.

Endlich wurde eine noch energischere Acetylirungsmethode in Anwendung gebracht.

Ich erhitzte die Tetrahydroverbindung zwei Stunden rückfliessend mit entwässertem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid. Durch verdünnte Sodalösung wurde das überschüssige Anhydrid zerstört und der ölige Rückstand destillirt. Die Hauptmenge ging von 230—235° über. Das Destillat zeigte die Zusammensetzung und Eigenschaften der ursprünglichen Verbindung.

I. 0·1315 gr. Substanz gaben 0·3916 gr. CO_2 und 0·108 gr. H_2O.
II. 0·2562 gr. „ „ 0·7558 gr. CO_2 und 0.1987 gr. H_2O.

	Gefunden:		Ber. für $C_{11}H_{14}O$:
	I.	II.	
C	81·22%	80·45%	81·48%
H	9·12 „	8·54 „	8·64 „

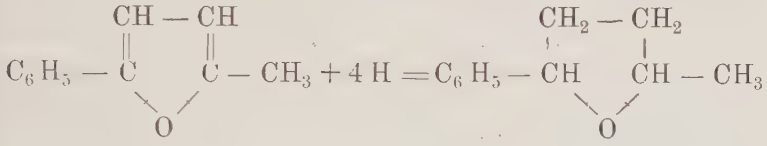
Lässt man Phosphorpenta- und oxychlorid auf Tetrahydrophenylmethylfurfuran einwirken und zersetzt dann das braun gefärbte Reaktionsprodukt durch Eis, so erhält man eine braune, halbfeste Masse. Bei der Destillation im Wasserdampfstrom geht eine geringe Menge eines chlorfreien Oels über, das wahrscheinlich die ursprüngliche Substanz darstellt. Im Rückstand bleibt Harz.

Das Phenylmethyltetramethylenoxyd färbt sich mit rauchender Salzsäure schön purpurroth. Nach längerem Stehen, auch

in der Kälte, wird es durch Salzsäure verharzt. Schneller vollzieht sich dieser Vorgang beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 130°.

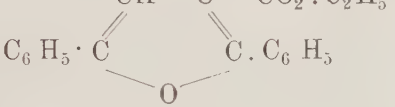
Auch mit Phenylhydrazin geht die Tetrahydroverbindung keine Verbindung ein.

Alle diese Beobachtungen führen zum Schlusse, dass die Reduktion des Furfurans in folgender Weise verlaufen ist:



4. Furfuranderivate aus Phenacylbenzoylessigäther und Diphenacyl.

(1—4)-Diphenylfurfuran-(3)-carbonsäureäther.



a) Aus Phenacylbenzoylessigäther: Der fein gepulverte Ester wird mit Alkohol und überschüssiger, mässig concentrirter Salzsäure 5—6 Stunden rückfliessend gekocht. Das Reactionsproduct ist ein Oel, das nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Durch Erhitzen mit verdünnter Sodalösung entzieht man demselben geringe Mengen Diphenylfurfurancarbonsäure und krystallisirt den ungelösten Rückstand aus verdünntem Alkohol um.

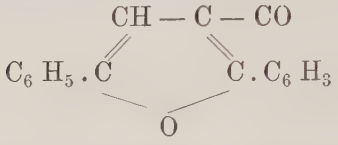
b) Aus Diphenylfurfurancarbonsäure und aus Phenylacetylenbenzoylessigsäure durch längeres Einleiten gasförmiger Salzsäure in die heissen alkoholischen Lösungen der beiden Säuren.

Der Ester krystallisirt aus seiner ätherischen Lösung in prachtvollen, grossen, gut ausgebildeten Krystallen vom Smp. 82°. Aus Alkohol erhielt ich ihn in grossen, farblosen Nadeln, die sich nicht in Wasser, schwer in Alkohol, leicht in Aether lösen.

0·1775 gr. Substanz gaben 0·505 gr. CO_2 und 0·089 gr. H_2O.

Gefunden:	Ber. für $C_{19}H_{16}O_3$:
C 78·08%	77·70%
H 5·48 „	5·56 „

Diphenylfurfurancarbonsäure.



a) Aus dem Ester: Durch Verseifen mit alkoholischem Kali.

b) Aus Phenylacetylenbenzoylessigsäure:

Behufs Darstellung derselben kocht man Phenylacetylenbenzoylessigsäure mit rauchender Salzsäure unter Zusatz von etwas Alkohol, oder man übergiesst die Säure mit absolutem Alkohol und leitet unter Erwärmen gasförmige Salzsäure ein. Nach kurzer Zeit ist die gelbe Farbe der Ketonsäure verschwunden und an ihre Stelle die weisse des Furfuranderivates getreten. Damit ist die Umsetzung, die sich quantitativ vollzieht, beendet. Das Reactionsproduct löst man in stark verdünntem Alkali, filtrirt und krystallisirt die aus der Lösung durch Säuren gefällte Diphenylfurfurancarbonsäure aus verdünntem Alkohol, aus welchem sie in schönen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 217° anschiesst. Die Säure destillirt fast unzersetzt, ist unlöslich in Wasser und Petroläther, ziemlich leicht löslich in der Wärme in Aether, Alkohol, Eisessig und Benzol.

0·171 gr. Substanz gaben 0·4855 gr. CO_2 und 0·0705 gr. H_2O.

Gefunden:	Ber. für $C_{17}H_{12}O_{13}$:
C 77.43%	77.27%
H 4.58 „	4.54 „

Bei der Oxydation der Säure mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung entsteht glatt Benzoësäure. Andere aromatische Oxydationsproducte konnten nicht nachgewiesen werden.

Das Natriumsalz ist leicht löslich in warmem Wasser, durch überschüssiges Alkali wird es in feinen Nadeln gefällt, die aus heissem Alkohol, in dem sie sich leicht lösen, umkrystallisirt, in weissen zu Büscheln vereinigten Nadeln erhalten wurden.

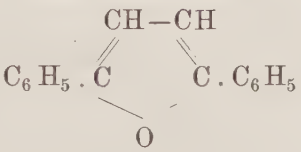
0·2115 gr. Substanz = 0·054 gr. Na_2SO_4.

Gefunden:	Ber. für $C_{17}H_{11}O_3Na$:
Na 8.27 %	8.05 %

Das Ammonsalz konnte durch Eindampfen einer ammoniakalischen Lösung der Säure nicht erhalten werden. Es tritt dabei vollkommene Dissociation ein.

Eine wässerige Lösung des Natriumsalzes gibt mit Calciumchlorid, Magnesiumsulfat, Zinkchlorid, Quecksilberchlorid, Manganchlorid und Silbernitrat weisse, flockige, auch in heissem Wasser fast unlösliche Salze (das Silbersalz ist sehr lichtbeständig), mit Baryumchlorid wurde ein weisser, gallertähnlicher Niederschlag erhalten, mit Eisensulfat entsteht eine hellrothbraune, mit Eisenchlorid eine schmutzigrothe, mit Kupfersulfat eine hellgrüne Fällung.

Diphenylfurfuran.



a) Aus Phenylacetylenbenzoylessigsäure: Durch 2—3stündiges Erhitzen der Säure mit rauchender Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre auf 150—160°. Das krystallinische Reactionsproduct besteht aus Diphenylfurfuran neben wenig Diphenylfurfurancarbonsäure, andere Producte entstehen dabei nicht. Von ersterem erhielt ich bis zu 70 pCt. der theoretischen Ausbeute. Zur Trennung der beiden Körper behandelt man die Masse mit verdünntem, wässerigem Alkali in der Wärme und filtrirt von dem ungelöst bleibenden Diphenylfurfuran ab, das durch Destillation und Umkrystallisiren gereinigt wird. Es entsteht ferner bei der Destillation der Phenylacetylenbenzoylessigsäure und der Diphenylfurfurancarbonsäure über erhitzten Zinkstaub. Das Destillationsproduct ist anfangs ölig, erstarrt aber bald krystallinisch. Durch Umkrystallisiren wird es von geringen öligen Beimengungen befreit. Die Ausbeute beläuft sich nur auf 20—25 pCt. der Theorie.

b) Aus Diphenacyl bildet es sich in quantitativer Ausbeute durch einstündiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 130—150°.

Das auf die eine oder andere Art dargestellte Diphenylfurfuran ist unlöslich in Wasser und wässerigen Alkalien, leicht löslich, besonders in der Wärme, in Aether, Alkohol, Eisessig, Benzol und Ligroïn. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in prachtvollen, grossen, langgestreckten, starkglänzenden Blättern oder flachen Nadeln, die bei 91° schmelzen und bei 343—345° vollkommen unzersetzt destilliren, sich aber mit Wasserdämpfen nur schwierig verflüchtigen.

Diphenylfurfuran gibt mit Isatin und Schwefelsäure eine dunkelgrüne Färbung. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit grüner Farbe, beim Erhitzen wird die Lösung rothbraun mit prächtig blaugrüner Fluorescenz. Beim Eingiessen in Wasser erhält man eine fast farblose, smaragdgrün fluorescirende Flüssigkeit.

Dieselbe Farbenreaction zeigt auch das Diphenacyl (s. o.), sie beruht jedenfalls auf der vorausgehenden Umwandlung des Diketons in das Furfuran.

Aus Phenylacetylenbenzoylessigsäure:

I. 0·174 gr. Substanz = 0·5555 gr. CO_2 und 0·088 gr. H_2O
II. 0·17 gr. „ „ = 0·544 gr. CO_2 und 0·083 gr. H_2O.

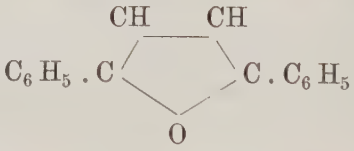
Aus Diphenacyl:

III. 0·166 gr. Substanz = 0·5325 gr. CO_2 und 0·082 gr. H_2O.

	Gefunden:			Ber. für $C_{16}H_{12}O$:
	I.	II.	III.	
C	87·06%	87·27%	87·48%	87·27%
H	5·62 „	5·42 „	5·49 „	5·45 „

Bei Einwirkung von Brom auf das Furfuranderivat, wie auch durch Reduction mit Jodwasserstoff und Phosphor entstehen nur amorphe, unkrystallisirbare Substanzen.

(1-4)-Diphenyltetrahydrofurfuran,



wurde dargestellt durch Einwirkung von metallischem Natrium auf eine heisse, alkoholische Lösung des Diphenylfurfurans. Die Reactionsmasse wurde mit Wasser verdünnt, mehrmals mit

Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung getrocknet und nach dem Abdestilliren des Aethers der Rückstand der fraktionirten Destillation unterworfen. Ich erhielt so das neue Reduktionsproduct als dickflüssiges, farbloses, in Wasser unlösliches Oel vom Siedepunkt 320—322°, mischbar in allen Verhältnissen mit den üblichen organischen Lösungsmitteln. Es wird von Phosphortrichlorid und Acetylchlorid, selbst beim Sieden, nicht merklich angegriffen. Salzsäureentwicklung tritt hierbei nicht auf.

Die Ausbeute beträgt ungefähr 50 pCt. der Theorie.

0·1915 gr. Substanz = 0·602 gr. CO_2 und 0·132 gr. H_2O.

Gefunden:	Ber. für $C_{16}H_{16}O$:
C 85.73 %	85.71 %
H 7.65 „	7.14 „

V. Thiophensynthesen.

1. Theoretisches.

Das Thiophen, die Stammsubstanz der Thiophenreihe, wurde, wie schon Eingangs bemerkt, von *V. Meyer* im Steinkohlentheerbenzol entdeckt.

Im Verein mit zahlreichen Schülern bearbeitete *V. Meyer* das durch diese Entdeckung erschlossene Gebiet in umfassender Weise, so dass nach Verlauf weniger Jahre die reichen Forschungsergebnisse in Buchform [1]) veröffentlicht werden konnten.

Bald nach der Auffindung des Thiophens gelang auch seine Synthese.

V. Meyer [2]) erhielt es durch Einleiten von Aethylen oder Acetylen in siedenden Schwefel, durch Leiten von Aethylen oder Leuchtgas über glühenden Pyrit, oder von Aethylsulfid durch glühende Röhren, ferner durch Erhitzen von Crotonsäure, n-Buttersäure, Aldehyd und Aether mit Schwefelphosphor. Hierbei entstanden jedoch immer nur geringe Mengen Thiophen, das

---

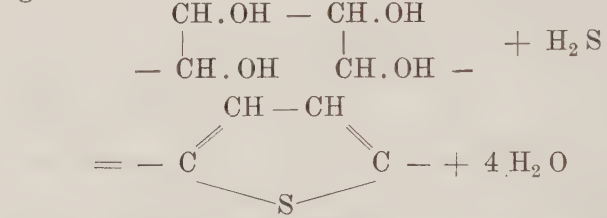
[1]) *V. Meyer*: Die Thiophengruppe. (1888. Verlag von Vieweg u. Sohn.)

[2]) Ber. chem. Ges. XVIII. 217.

aber durch seine charakteristischen Farbenreaktionen mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte.

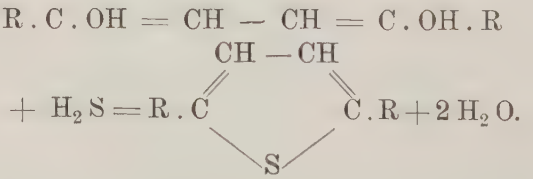
Die bereits besprochene nahe Verwandtschaft des Thiophens mit Furfuran und Pyrrol (s. Einleitung), welche *V. Meyer* zuerst hervorgehoben hatte, legte den Gedanken nahe, Versuche zur Darstellung des Thiophens aus Schleimsäure und Erythrit anzustellen. In Gemeinschaft mit meinem Freunde Dr. *J. Tafel* ist es mir gelungen, erstere Substanz durch Erhitzen mit Schwefelbaryum in Thiophencarbonsäure überzuführen. Erythrit lieferte durch Behandlung mit Schwefelphosphor, wie zu erwarten war, direkt Thiophen.

Die in der Schleimsäure und im Erythrit enthaltene Gruppe $(CH.OH)_4$ condensirt sich hierbei mit Schwefelwasserstoff zum Thiophenring:



In der Folge wurde auch aus Isozuckersäure von *Tiemann* und *Haarmann*[1]) durch Erhitzen mit Schwefelbaryum Thiophencarbonsäure darzustellen versucht. Die genannten Forscher erhielten jedoch ein untrennbares Gemisch von Brenzschleimsäure und Thiophensäure. Der Prozess war also nur zum Theil in der erwünschten Weise verlaufen.

Von den γ-Diketonen war im vorhergehenden Abschnitte gezeigt worden, dass sie unter den geeigneten Versuchsbedingungen eine Umbildung in Furfuranderivate eingehen. Es liess sich annehmen, dass durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff aus denselben auch Abkömmlinge des Thiophens entstehen würden:



(Labile Form eines γ-Diketons. R = Methyl oder Phenyl.)

[1]) Ber. chem. Ges. XIX, 1280.

Das Experiment hat die Richtigkeit obiger Annahme bestätigt.

Die drei Diketone, Acetonylaceton, Phenacylaceton und Diphenacyl gaben bei Behandlung mit Schwefelphosphor glatt Dimethyl-Methylphenyl- und Diphenylthiophen. Ein anderes (1,4)-Diketon, das p-Ditoluylaethan, welches *Hollemann* (l. c.) in (1,4)-p-Ditolylfurfuran umwandelte, lieferte ebenfalls ein Thiophenderivat — das p-Ditolylthiophen.

So glatt die freien γ-Doppelketone mit Schwefelphosphor reagiren, so schwer gelingt es, aus deren Carbonsäureäthern die entprechenden Thiophenderivate zu gewinnen. Die Reaktion ist immer nur eine partielle, stets entsteht daneben und gewöhnlich in überwiegender Menge die Furfuranverbindung. Bei der Aehnlichkeit der Furfurane und Thiophene war an eine Zerlegung derartiger Gemische gar nicht zu denken.

Ebenso wie die γ-Diketone verhalten sich auch die γ-Ketonsäuren von der allgemeinen Formel $R.CO.\overset{|}{C}H-\overset{|}{C}H-CO.OH$, was auch im voraus zu erwarten stand, da in ihnen ebenfalls der Atomcomplex $-CO-\overset{|}{C}H-\overset{|}{C}H-CO-$ enthalten ist.

Gleichgiltig, ob man die Annahme macht, dass zuerst eine Umlagerung in eine labile Form und dann erst die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs vor sich gehe, oder — nach *E. Erlenmeyer* (loc. cit.) — die Addition von Schwefelwasserstoff mit darauffolgender Wasserabspaltung stattfinde, konnte in beiden Fällen die Bildung eines Oxythiophens nach folgendem Schema vor sich gehen:

I. $$R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-\overset{|}{C}H-\overset{|}{C}H-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH = R-\underset{\underset{OH}{|}}{C}-\overset{|}{C}-\overset{|}{C}=\underset{\underset{OH}{|}}{C}-OH$$

$$+\ H_2S = R-\overset{\overset{|}{C}-\overset{|}{C}}{\underset{\underset{S}{\diagdown\ \diagup}}{C\ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ C}}-OH + 2\,H_2O.$$

II. $$R-CO-\overset{|}{C}H-\overset{|}{C}H-CO-OH + H_2S$$

$$= \underset{\underset{OH}{|}}{R-C}-\overset{|}{C}H-\overset{|}{C}H-\underset{\underset{OH}{|}}{C}-OH = R-\overset{\overset{|}{C}-\overset{|}{C}}{\underset{\underset{S}{\diagdown\ \diagup}}{C\ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ \ C}}-OH + 2H_2O.$$

Erhitzt man die γ-Ketonsäuren mit Schwefelphosphor, so destillirt ein Gemisch von dem entsprechenden Oxythiophen und freiem Thiophen, letzteres gewöhnlich in grösserer Menge, über. Das freie Thiophenderivat verdankt seine Entstehung einem sekundären Prozesse, nämlich der Wirkung des im Ueberschuss vorhandenen Schwefelwasserstoffs, durch den ein Theil des gebildeten Oxythiophenderivates zum entsprechenden Thiophenkohlenwasserstoff reducirt wird.

Eine ähnliche Beobachtung machte schon vor längerer Zeit *A. Geuther* [1]) beim Phenol und Kresol, die durch Phosphortrisulfid zu Benzol resp. Toluol reducirt wurden.

Um die Allgemeinheit der Reaktion zu zeigen, habe ich eine Reihe von γ-Ketonsäuren der Einwirkung der Sulfide des Phosphors unterworfen. Es hat sich dabei ergeben, dass die Fähigkeit der Thiophenbildung mit steigendem Molekulargewicht stetig abnimmt. Während z. B. Lävulinsäure reichliche Ausbeuten des entsprechenden Oxythiophens und Thiophens giebt, erhält man aus Benzoyläthylisobernsteinsäure nur mehr sehr geringe Thiophenmengen. Bei den aromatischen γ-Ketonsäuren tritt die Bildung der Oxythiophene fast vollständig zurück, es entstehen nur die Thiophenkohlenwasserstoffe. Wahrscheinlich beruht dieses Verhalten darauf, dass sich die Reaktion bei höheren Temperaturen vollzieht, bei welchen das intermediär gebildete Phenol zum Theil zerstört, zum Theil reducirt wird. Folgende γ-Ketousäuren habe ich in Thiophene übergeführt:

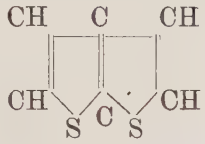
Lävulinsäure in (1,4)-Thiotenol und (1)-Thiotolen, β-Methyllävulinsäure in (1,2,4)-Thioxenol und (1,2)-Thioxen, β-Benzoylpropionsäure in (1)-Phenylthiophen, α-Phenyllaevulinsäure in (1,3)-Methylphenylthiophen und β-Benzoyl-α-aethylpropionsäure in (1,3)-Phenyläthylthiophen.

Auch von anderer Seite wurden eine Reihe von Thiophenabkömmlingen nach der von mir aufgefundenen Methode dargestellt:

---

[1]) *Liebig*'s Ann. 221, pg. 55.

So erhielten *Biedermann* und *Jacobson*[1]) aus Citronensäure das Thiophten



N. Zelinsky[2]) aus α-Methyllävulinsäure das (1—3) Thioxen, *Grünwald*[3]) gleichzeitig mit mir das (1-2)-Thioxen aus β-Methyllävulinsäure und aus α-β-Dimethyllävulinsäure *Zelinsky*[4]) das (1,2,3)-Trimethylthiophen.

Auf einem der Thiophensynthese aus γ-Ketonsäuren ganz ähnlichem Vorgange beruht jedenfalls die von *Volhard* und *Erdmann*[5]) aufgefundene Bildung von Thiophen aus Bernsteinsäure, welche reichliche Ausbeuten giebt und als die bei weitem beste Methode zur Darstellung von Thiophen anzusehen ist. In der Bernsteinsäure ist ebenfalls die Gruppe

$$-CO-CH_2-CH_2-CO-$$

vorhanden.

Denkt man sich die Bernsteinsäure

$$\begin{array}{l} CH_2-COOH \\ | \\ CH_2-COOH \end{array}$$

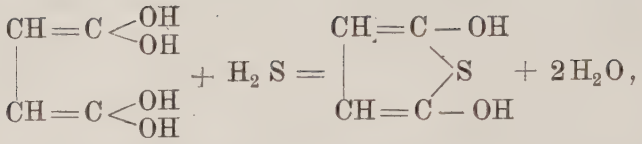
in die tautomere Form

$$\begin{array}{l} CH=C<^{OH}_{OH} \\ | \\ CH=C<^{OH}_{OH} \end{array}$$

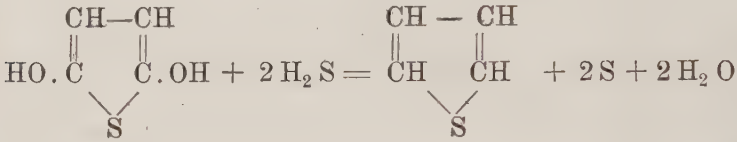
umgelagert, so kann durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff ein Dioxythiophen entstehen:

---

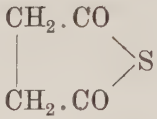
[1]) Ber. chem. Ges. XIX, 2444.
[2]) „ „ „ XX, 2017.
[3]) „ „ „ XX. 2585.
[4]) „ „ „ XX. 2025.
[5]) „ „ „ XVIII, 454.



das ebenso, wie die Mono-Oxythiophene durch überschüssigen Schwefelwasserstoff zu Thiophen reducirt wird.



Uebrigens ist es auch möglich, dass sich zuerst Bernsteinsäuresulfid

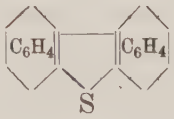


bildet, das hierauf entweder direkt, oder nach vorhergehender Umlagerung der Reduktion verfällt.

Ausser der Bernsteinsäure wurden auch einige Homologe auf ihr Verhalten gegen Schwefelphosphor geprüft. So erhielten *Volhard* und *Erdmann* (loc. cit.) aus Methylbernsteinsäure (Brenzweinsäure) das β-Thiotolen. Aus Aethylbernsteinsäure stellte *Damsky*[1]) β-Aethylthiophen dar. Die unsymmetrische Dimethylbernsteinsäure lieferte dagegen nach Versuchen von *Barnstein*[2]), wie zu erwarten war, kein Thiophenderivat.

Andere allgemeine Methoden zur Synthese von Thiophenen existiren zur Zeit noch nicht.

Das Diphenylensulfid,



das Thiophen der Anthracenreihe, entsteht auf pyrogenetischem Wege aus Phenylsulfid und Phenyldisulfid.

---

[1]) Ber. chem. Ges. XIX, 3283.

[2]) *Liebig*'s Ann. Bd. 242, pg. 126.

Diese Bildungsweise ist analog derjenigen des Thiophens aus Aethylsulfid u. s. w. (*V. Meyer* loc. cit.). Bemerkenswerth ist die nahe Uebereinstimmung des Schmelz- und Siedepunktes dieser Thiophenverbindung mit denen des correspondirenden aromatischen Kohlenwasserstoffes Phenanthren.

Den Thiophenaldehyd hat *A. Hantzsch*[1]) in neuester Zeit synthetisch aus einem Pentamethylenderivat dargestellt. Indessen ist diese Methode keiner Verallgemeinerung fähig.

Durch die oben angeführten allgemeinen Synthesen findet die von *V. Meyer* zuerst aufgestellte Strukturformel des Thiophens volle Bestätigung. Dass die aus γ-Diketonen, γ-Ketonsäuren und γ-Dicarbonsäuren dargestellten, schwefelhaltigen Verbindungen wirklich Thiophene sind, konnte durch direkten Vergleich mit den Steinkohlentheerthiophenen und ihre charakteristischen Farbenreaktionen mit Sicherheit dargethan werden.

Die Verhältnisse gestalteten sich in diesem Falle viel günstiger wie in der Furfuranreihe, in der eine direkte Identificirung der auf synthetischem Wege gewonnenen Körper nicht möglich war.

Durch die Synthese der Homologen des Thiophens, der α-Thiophensäure u. s. w. gelang es, eine Reihe von Fragen, die Stellungsisomerie in den substituirten Thiophenen betreffend, zu beantworten. Diesen Gegenstand hat *V. Meyer* in seinem Buche: Die „Thiophengruppe", auf das ich hiermit verweise, eingehend erörtert.

2. Thiophen aus Verbindungen mit der Gruppe $(CH\,OH)_4$.

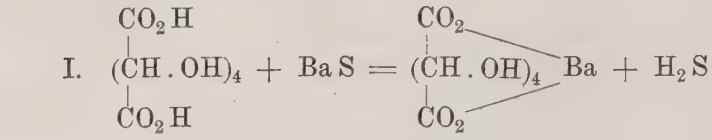
A. α-Thiophencarbonsäure und Thiophen aus Schleimsäure.

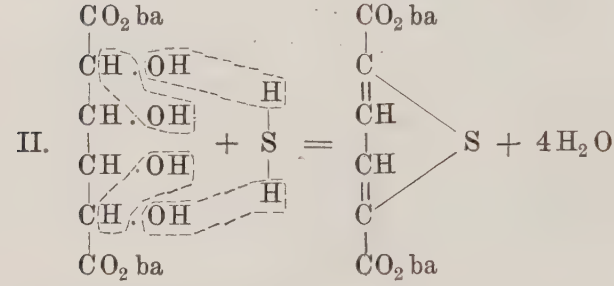
Das Baryumsalz der α-Thiophencarbonsäure entsteht durch Erhitzen der Schleimsäure mit Schwefelbaryum. Die Bildung desselben kann in der Weise ausgelegt werden, dass zunächst die Schleimsäure auf das Schwefelbaryum einwirkt und der entwickelte Schwefelwasserstoff in statu nascendi intermediär eine Thiophendicarbonsäure erzeugt, die unter Kohlensäureabspaltung in eine Monocarbonsäure resp. deren Barytsalz übergeht.

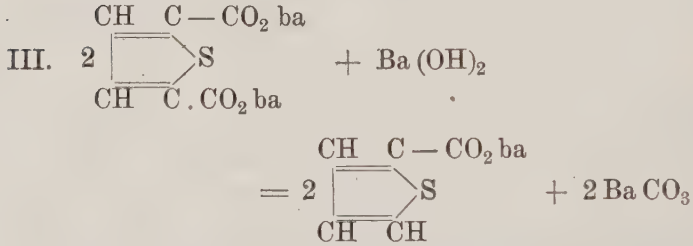
---

[1]) Ber. chem. Ges. XXII, 2827.

Der Prozess kann in drei Phasen verlaufend gedacht und durch nachstehende Formeln veranschaulicht werden:







Aus der Thiophencarbonsäure wurde durch Destillation ihres Calciumsalzes über Kalk das Thiophen C_4H_4S isolirt.

Die α-Thiophencarbonsäure erwies sich in allen ihren Eigenschaften durchaus identisch mit der von *Nahnsen*[1]) aus Jodthiophen dargestellten Verbindung.

α-Thiophencarbonsäure.

$C_4H_3S.CO_2H$.

Schleimsäure wird mit ihrem doppelten Gewichte reinen Schwefelbaryums innig gemengt und die Mischung in zugeschmolzenen Röhren sechs Stunden auf 200—210° erhitzt. In den Röhren herrscht starker Druck und beim Oeffnen entweichen grosse Mengen Schwefelwasserstoff. Der Röhreninhalt stellt eine hell- bis dunkelbraun gefärbte Masse dar, aus welcher sich keine

[1]) Ber. chem. Ges. XVII. 2192.

unveränderte Schleimsäure zurückgewinnen liess. Das Reaktionsprodukt wird drei bis viermal mit Wasser ausgekocht, wobei sich mit den Wasserdämpfen ein ekelhaft riechendes Oel verflüchtigt, das beim Erhitzen mit Isatin und Schwefelsäure die Indopheninreaction zeigt, aber nicht weiter untersucht wurde. Das Barytsalz der Thiophensäure geht in Lösung und wird von dem pulverigen Rückstande abfiltrirt. Das braungefärbte Filtrat übersättigt man mit Salzsäure und schüttelt mit Aether aus. Die ätherische Lösung hinterlässt nach dem Abdampfen eine krystallinische Masse von äusserst unangenehmem Geruch. Dieselbe wird mit Wasser unter Zusatz von Thierkohle einige Zeit in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben gekocht und filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich die Carbonsäure zum Theil in krystallinischen, weissen Flocken ab, welche auf dem Filter gesammelt werden. Aus dem Filtrat lässt sich durch Ausschütteln mit Aether noch eine beträchtliche Menge Thiophensäure isoliren.

Die Gesammtausbeute an Roh-Thiophensäure beträgt ungefähr 10—12 % der theoretischen Menge. Behufs weiterer Reinigung wird die Substanz sublimirt, oder aus kleinen Retorten destillirt. Die so erhaltene Säure krystallisirt aus Wasser in langen feinen Nadeln, die bereits den richtigen Smp. 126—127° zeigen, aber noch durch geringe Mengen eines schwefelreicheren Körpers verunreinigt sind. Für die Analyse wurde daher die sublimirte Säure in das Silbersalz verwandelt und dieses in wässeriger Lösung mit Silberoxyd einige Zeit gekocht, wobei sich etwas Schwefelsilber ausschied. Das Filtrat wurde mit Salzsäure versetzt, mit Aether extrahirt und die so erhaltene Säure nochmals aus Wasser umkrystallisirt.

Die synthetische Thiophencarbonsäure zeigt alle von *Nahnsen* (l. c.) für die aus Jodthiophen dargestellte Carbonsäure angegebenen Eigenschaften. Sie ist sehr leicht löslich in Aether, Alkohol und heissem Wasser, aus letzterem krystallisirt sie in flachen Nadeln, in weniger reinem Zustande in langen dünnen Nadeln. Auch in Chloroform löst sich die Verbindung ziemlich leicht und krystallisirt daraus in weissen, zu Büscheln vereinigten Nädelchen. Petroläther löst sie auch in der Hitze nur schwierig, beim Verdunsten krystallisiren sternförmig gruppirte, spitzige Pyramiden. Den Schmelzpunkt der sublimirten, wie der aus Wasser umkrystallisirten Säure fand ich constant zwischen 126—127°.

Mit Isatin und Schwefelsäure erhitzt, zeigt sie die charakteristische blaue Farbenreaktion. Ferner weist die Substanz in ihren Reaktionen mit Metallsalzen vollständige Uebereinstimmung mit der aus Theerthiophen dargestellten Säure auf. Besonders charakteristisch ist der durch Eisenchlorid erzeugte, citronengelbe Niederschlag.

Gefunden:	Ber. für $C_5H_4SO_2$:
S = 24.80%	25.00%.

Lässt man auf die α-Thiophensäure überschüssiges Brom in der Kälte einwirken und reinigt den nach dem Verdunsten des Bromüberschusses bleibenden Rückstand durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol, so erhält man die schon von *Nahnsen* (l. c.) beschriebene Dibromthiophensäure $C_4HBr_2S.CO_2H$ in bei 220—222° schmelzenden feinen weissen Nadeln. Behufs weiterer Identificirung stellte ich aus der synthetischen α-Thiophencarbonsäure das ebenfalls schon von *Nahnsen* (l. c.) beschriebene Calciumsalz durch Kochen der wässerigen Säurelösung mit kohlensaurem Kalk dar. Es krystallisirt in leicht löslichen zu Büscheln gruppirten Nadeln, welche drei Moleküle Krystallwasser enthalten.

0.1554 gr. Substanz gaben 0.0244 gr. H_2O und 0.06 gr. $CaSO_4$.

	Gefunden:	Ber. für $(C_5H_3SO_2)_2Ca.3H_2O$:
H_2O	15.70%	15.52%
Ca	11.35 „	11.49 „

Das Silbersalz krystallisirt aus viel heissem Wasser in farblosen, ziemlich lichtbeständigen, compakten Kryställchen.

Thiophen.

Zur Darstellung desselben wurde die Rohthiophensäure in das Calciumsalz verwandelt und dieses, mit dem dreifachen Gewicht Kalkhydrat innig gemischt, in kleinen Portionen aus Retorten destillirt. Dabei ging neben Wasser ein unangenehm riechendes, etwas gefärbtes Oel über, das vom Wasser getrennt und mit Kaliumcarbonat getrocknet wurde. Bei der Destillation ging fast alles zwischen 82—84° als farblose Flüssigkeit über, die aber noch immer einen brenzlichen Geruch zeigte. Sie wurde daher einige Zeit mit Natrium digerirt und dann abdestillirt. Das Thiophen wurde so als wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von benzolähnlichem Geruche erhalten, die bei 83—84°

(B = 731 mm) siedet. Die Ausbeute an reinem Thiophen betrug ungefähr 40% der theoretischen Menge.

0.221 gr. Substanz gaben 0.6086 gr. $BaSO_4$.

Gefunden:	Ber. für C_4H_4S:
S = 37.82%	38.09%.

Das synthetische Thiophen zeigt in allen seinen Eigenschaften völlige Uebereinstimmung mit dem Steinkohlentheer-Thiophen. Insbesondere zeigte es in prächtiger Weise die Farbenreaktionen mit Isatin und Phenanthenchinon.

B. Thiophen aus Erythrit.

Der einfachste Körper, in dem sich der Atomcomplex — $(CH.OH)_4$ — vorfindet ist der Erythrit, aus welchem durch Einwirkung von Phosphorsulfid Thiophen entsteht.

$$CH_2.OH.CHOH.CHOH.CH_2OH + H_2S = C_4H_4S + 4H_2O.$$

Erhitzt man ein Gemenge von Erythrit mit Phosphorpentasulfid im Proberöhrchen, so tritt heftige Reaktion ein. Die entweichenden Dämpfe lassen sich condensiren und im Destillat kann durch die bekannten Farbenreaktionen das Thiophen mit Leichtigkeit nachgewiesen werden.

Um die stürmische Reaktion zu mässigen, wird der Mischung Sand zugesetzt. Ein Gemenge von 1 Gewichtstheil Erythrit, 1 Gewichtstheil Phosphorpentasulfid und 10 Gewichtstheilen Sand wurde aus kleinen Retorten destillirt. Das Destillat, etwa 12% vom Gewichte des angewandten Erythrits, wurde fraktionirt und das zwischen 70—95° Uebergehende gesondert aufgefangen. Der in beträchtlicher Menge bleibende Rückstand zeigte noch deutliche Indopheninreaction.

Zur weiteren Reinigung wurde das Destillat mit Natrium behandelt, das jedoch nur wenig einwirkte. Von diesem abdestillirt, stellte es eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit von schwachem Geruche dar, welche die für das Thiophen charakteristischen Farbenreactionen zeigte. Ihre Menge war nur gering, sie betrug etwa den dritten Theil des ursprünglichen Destillates. Eine Schwefelbestimmung ergab, dass noch keineswegs reines Thiophen vorlag.

0.941 gr. Substanz gaben 0.0896 gr. $BaSO_4$.

Gefunden:

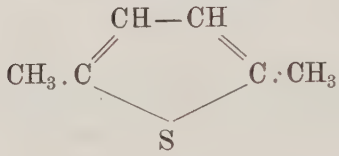
S 29.68%

woraus sich ein Gehalt von 77.9% Thiophen berechnet.

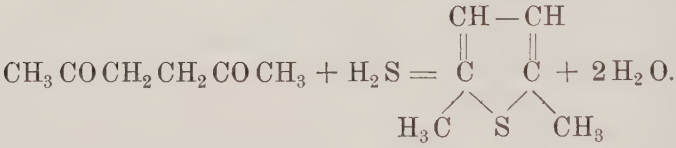
Die Kostspieligkeit des Ausgangsmaterials stellte sich der Darstellung grösserer Quantitäten Rohthiophens, aus denen sich vielleicht reines Thiophen hätte isoliren lassen, hindernd in den Weg.

3) Thiophenderivate aus γ-Diketonen.

A. (1—4) — Dimethylthiophen (α-Thioxen.)



Lässt man Phosphortri- oder Pentasulfid auf Acetonylaceton einwirken, so liefert es glatt Thioxen (Dimethylthiophen).



Das synthetische Dimethylthiophen zeigt grosse Aehnlichkeit mit dem von *J. Messinger* [1]) aus dem Xylol des Handels isolirten Thioxen. Wahrscheinlich besteht aber letzteres aus zwei oder mehreren Isomeren. Darauf deutet auch der Umstand hin, dass es mir nicht gelungen ist, aus dem synthetischen Thioxen ein Octobromderivat zugewinnen, welches *Messinger* (l. c.) aus dem Steinkohlentheerthioxen dargestellt hatte.

Zur Darstellung des Thioxens werden 3 Theile Acetonylaceton mit 2 Theilen feingepulvertem Phosphorpentasulfid (oder P_2S_3) im Einschmelzrohr ungefähr eine Stunde auf 140—150° erhitzt. Nach dem Erkalten scheidet sich das Thioxen als fast farblose Flüssigkeit auf dem überschüssigen Schwefelphosphor

---

[1]) Ber. chem. Ges. XVIII., 563, 1636.

aus und wird von letzterem abgegossen. Es enthält beträchtliche Mengen Schwefel gelöst, von welchem man es durch Destillation befreit. Nach nochmaliger fractionirter Destillation über Natrium erhält man ungefähr 50—60 pCt. der theoretischen Ausbeute an vollkommen reinem Thioxen.

In reichlicher Menge entsteht dasselbe auch beim Kochen von Acetonylaceton mit Schwefelphosphor am Rückflusskühler. Das Thioxen stellt eine farblose, leicht bewegliche und leichtflüchtige Flüssigkeit von schwachem, aber unangenehmem Geruche dar, welche bei 134—135° (uncorrig.) siedet. Mit Isatin und Schwefelsäure liefert es eine in der Kälte kirschrothe Färbung, welche beim Erwärmen in rothbraun übergeht.

Setzt man zu einer Lösung von Phenanthrenchinon in Eisessig Thioxen und hierauf concentrirte Schwefelsäure, so färbt sich die Flüssigkeit nach kurzem Stehen prachtvoll violett. Eine Lösung von Benzoylameisensäure in concentrirter Schwefelsäure giebt auf Zusatz des Thiophenderivats eine dunkelrothbraune Farbenreaction. In Wasser gegossen scheidet sich das Condensationsprodukt in Form schön gelbgefärbter Flocken ab, die sich in Aether mit gelber Farbe lösen. Das Thioxen besitzt, wie schon erwähnt, die Eigenschaft, Schwefel in erheblicher Menge zu lösen.

0·1339 gr. Substanz = 0·314 gr. CO_2 und 0·09 gr. H_2O.
0·2435 gr. „ = 0·511 gr. $BaSO_4$.

Gefunden:		Ber. für C_6H_8S:
C	63·95 %	64.29 %
H	7·47 „	7·14 „
S	28·82 „	28·57 „.

Dibromthioxen.

Setzt man zu einer Lösung des Thioxens in Schwefelkohlenstoff die berechnete Menge Brom, ebenfalls in Schwefelkohlenstoff gelöst, so bleibt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels ein hellgefärbtes Oel zurück, das nach kurzer Zeit in grossen Nadeln krystallisirt. Behufs weiterer Reinigung wurde die Substanz kurze Zeit mit alkoholischem Kali gekocht, in Wasser gegossen und im Wasserdampfstrom destillirt. Die Bromverbindung scheidet sich in Kühlrohr und Vorlage schön krystallisirt ab.

Die aus Alkohol umkrystallisirte Substanz erweichte bei 47° und war bei 50° vollständig geschmolzen. (*J. Messinger* giebt als Schmelzpunkt seines Dibromthioxens 46° an, loc. cit.)

0.218 gr. Substanz = 0.304 gr. Ag. Br.

Gefunden:	Ber. für $C_6 H_6 Br_2 S$:
Br. 59.34%	59.25%.

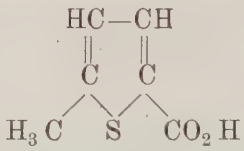
Trägt man Dibromthioxen in überschüssiges Brom unter Kühlung ein, so löst es sich unter Zischen und Bromwasserstoffentwickelung darin auf. Die Lösung wurde 12 Stunden stehen gelassen und hierauf unter Zusatz von etwas Schwefelkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Die neue Verbindung scheidet sich in glänzenden Blättchen an den Wänden des Gefässes aus. Zur weiteren Reinigung wurde der Körper mit wenig Schwefelkohlenstoff gewaschen und aus Eisessig umkrystallisirt. Die Substanz schmilzt bei 142—144°. Sie ist schwer löslich in kaltem Alkohol und Essigsäure und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in feinen, weissen Nadeln, aus Eisessig in grossen, schwach gelblich gefärbten, flachen Nadeln und sublimirt unter geringer Zersetzung in feinen, verfilzten Nädelchen. Einer Brombestimmung zufolge ist der neue Körper ein Tribromthioxen.

0·2155 gr. Substanz = 0·348 gr. Ag. Br.

Gefunden:	Ber. für $C_6 H_5 Br_3 S$:
Br 68.71%	68·76%

Bei der Oxydation des Thioxens mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung erhielt ich als Hauptprodukt eine Säure, welche, wie eine Schwefelbestimmung ergab, als

Methylthiophencarbonsäure (Thiotolencarbonsäure),



aufzufassen ist.

Dieselbe schmilzt bei 142°, enthält aber noch eine sehr geringe Menge eines Körpers, den ich für eine Thiophendicarbonsäure halte. Obwohl ich zur Oxydation des Thioxens die für die Bildung einer Dicarbonsäure nöthige Menge Kaliumpermanganat anwendete, entsteht demnach doch als Hauptprodukt nur

eine Monocarbonsäure, während *J. Messinger* (loc. cit.) bei der Oxydation des Steinkohlentheerthioxens direkt zu einer Thiophendicarbonsäure gelangte. Die neue Säure ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und kochendem Wasser, aus welch' letzterem sie in weissen Nadeln krystallisirt. Bei ungefähr 120° beginnt die Thiotolencarbonsäure in langen Nadeln zu sublimiren. Mit Wasserdämpfen ist sie etwas flüchtig. Die Säure liefert mit Isatin und Schwefelsäure keine Farbenreaktion.

0.129 gr. Substanz gaben 0·212 gr. Ba. $S O_4$

Gefunden:	Ber. für $C_6 H_6 S O_2$:
S 22·60 %	22·53 %

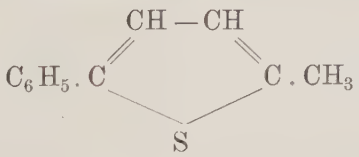
Das Silbersalz stellt ein weisses, krystallinisches Pulver dar, welches auch in kaltem Wasser etwas löslich ist.

(1—4)-Thiophendicarbonsäure

$C_4 H_2 S (CO_2 H)_2$

entsteht durch Oxydation der Thiotolencarbonsäure mit Kaliumpermanganat in schwach alkalischer, wässeriger Lösung. Es wurde von ausgeschiedenem Braunstein abfiltrirt und das Filtrat angesäuert. Es fiel ein Gemenge von Dicarbonsäure und unveränderter Thiotolencarbonsäure aus, die durch Sublimation von einander getrennt wurden. Die im Rückstand bleibende Dicarbonsäure erhält man durch Umkrystallisiren aus Alkohol als weisses krystallinisches Pulver, das sich in jeder Hinsicht mit der durch Oxydation des Theerthioxens oder auf anderen Wegen dargestellten Thiophendicarbonsäure identisch erwies.

B. (1—4)-Phenylmethylthiophen (Phenylthiotolen).



Phenacylaceton wird mit überschüssigem, feingepulvertem Phosphorpentasulfid gemischt und in einem mit Steigerohr versehenen Kolben $^1/_2$ Stunde auf 100° erhitzt. Das Reaktionsprodukt stellt nach dem Erkalten eine schwarze krystallinische

Masse dar, welche man in mässig verdünnte Natronlauge einträgt und im Wasserdampfstrome destillirt. Der neue Körper sammelt sich im Kühlrohr krystallinisch an und wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Man gewinnt ungefähr 60—70% der theoretischen Ausbeute an Phenylmethylthiophen. Dasselbe besitzt grosses Krystallisationsvermögen. Aus Alkohol, Ligroïn oder mit Wasser verdünntem Aceton erhält man es bei langsamer Verdunstung in mehrere Centimeter langen glänzenden, farblosen Nadeln, die sich leicht in Aether, Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol, Ligroïn und Eisessig lösen. In Schwefelsäure löst sich die Verbindung unter Bräunung. Mit Wasserdämpfen ist das Thiophen leichtflüchtig und sublimirt schon unter 100°. Der Geruch desselben ist sehr charakteristisch, er erinnert an den des Diphenyls. Es erweicht bei 49° und ist bei 51° vollständig geschmolzen. Der Siedepunkt liegt bei 270—272° (uncorr.).

Versetzt man eine Lösung des Phenylmethylthiophens in conc. Schwefelsäure mit etwas Isatin und erwärmt, so tritt die für die Thiophene charakteristische blaue Farbenreaktion ein. Der gebildete Farbstoff ist sehr beständig, bei längerem starken Erhitzen geht die Farbe in blauviolett[1]) über.

Die *Laubenheimer*'sche Reaktion zeigt der Körper in der Kälte nicht. Versetzt man jedoch eine Lösung desselben in Eisessig mit Phenanthrenchinon und Schwefelsäure und erhitzt, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelgrün. (Phenanthrenchinon für sich mit Eisessig und Schwefelsäure erhitzt zeigt die Färbung nicht.)

0·1786 gr. Substanz = 0·4964 gr. CO_2 und 0·098 gr. H_2O.
0·2074 gr. „ „ = 0·2816 gr. $BaSO_4$.

Gefunden:	Ber. für $C_{11}H_{10}S$:
C 75·80%	75·86%
H 6·09 „	5·75 „
S 18·64 „	18·39 „

---

[1]) Das Phenacylaceton gibt mit Isatin und Schwefelsäure erhitzt eine beständige, carminrothe Farbenreaktion, die jedenfalls auf der vorausgehenden Entstehung von Phenylmethylfurfuran beruht.

Tribromphenylmethylthiophen.

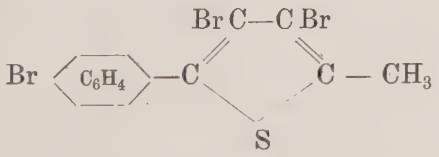
$C_{11}H_7Br_3S$.

Trägt man Phenylmethylthiophen in überschüssiges Brom ein, so löst es sich unter Zischen und heftiger Bromwasserstoffentwicklung darin auf. Die Lösung wurde unter Zusatz von etwas Schwefelkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die Bromverbindung scheidet sich allmählich in weissen Blättchen ab, die man behufs Reinigung aus Eisessig umkrystallisirt und so in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 115 bis 116° erhält. Der Körper ist löslich in Aether, Alkohol und Eisessig.

0·1908 gr. Substanz = 0·2613 gr. Ag Br.

Gefunden:	Ber. für $C_{11}H_7Br_3S$:
Br 58·27 %	58·39 %.

Um einige Anhaltspunkte über die Stellung der Bromatome in der Verbindung zu erhalten, wurde dieselbe oxydirt. Die Oxydation geschah durch Erhitzen mit mässig verdünnter Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr auf 150—160°. Nach dem Erhitzen hatten sich Krystalle abgesetzt, die mit Sodalösung behandelt wurden. Ein Theil blieb ungelöst als schwach gelb gefärbte Krystalle, die wahrscheinlich eine Nitroverbindung des bromirten Thiophens darstellen. Der in Soda lösliche Körper erwies sich als p-Brombenzoësäure. Hieraus geht hervor, dass ein Bromatom in p-Stellung in den Phenylrest eingetreten ist. Die Lage der beiden anderen Bromatome bleibt unsicher; es ist aber nach Analogie mit dem p-Bromphenyldibromthiophen (s. u.) wahrscheinlich, dass die beiden Bromatome im Thiophenkern enthalten sind. Demnach besitzt das Bromderivat wahrscheinlich folgende Struktur:



Nitrirung des Phenylmethylthiophens.

Zur Nitrirung wurde feinzertheiltes Phenylmethylthiophen (1 Molec.) in concentrirter Schwefelsäure gelöst und auf 0° abgekühlt, ebenso wurde eine Lösung von Kalisalpeter (5 Molec.)

in Schwefelsäure bereitet und ebenfalls abgekühlt. Die Thiophenlösung trägt man hierauf vorsichtig in die in einer Kältemischung stehende Nitratlösung ein und lässt circa 5 Minuten stehen. Beim Eingiessen der Mischung in Eiswasser, wobei gut umgerührt werden muss, schied sich die Nitroverbindung in weissen Flocken ab, die man rasch abfiltrirte und auf Thontellern trocknete. Trotzdem das Trocknen nur kurze Zeit dauerte, verharzte doch bereits eine kleine Menge der Substanz. Dieselbe wurde mit heissem Benzol behandelt, wobei das Harz ungelöst blieb. Aus der Lösung schieden sich zwei verschiedene Körper aus, einer in langen Säulen krystallisirend, der andere in zu Warzen gruppirten Nädelchen. Beide enthielten Krystallbenzol und verwitterten an der Luft. Nach mehrfachen Versuchen gelang es, beide Körper durch gebrochene Krystallisation aus verdünntem Alkohol von einander zu trennen.

Die Schwefelbestimmungen ergaben, dass zwei isomere Trinitrophenylmethylthiophene vorlagen. Der eine Nitrokörper krystallisirte aus Alkohol in langen, hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 153°.

0·2068 gr. Substanz = 0·1528 gr. $BaSO_4$.

Gefunden:	Ber. für $C_{11}H_7(NO_2)_3S$:
S 10·14%	10·35%.

Die andere Substanz bildete kleine, mattgelbe, verfilzte Nädelchen, die bei 130—131° schmelzen.

0·1916 gr. Substanz = 0·142 gr. $BaSO_4$.

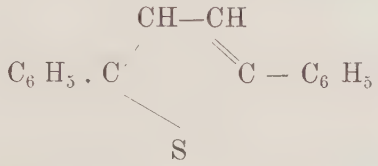
Gefunden:	Ber. für $C_{11}H_7(NO_2)_3S$:
S 10·17%	10·35%.

Beide Verbindungen werden von Salpetersäure nur sehr schwer oxydirt. Erst nach 12—14stündigem Erhitzen im Rohr auf 250° war völlige Oxydation eingetreten. Durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure erhält man aus beiden Körpern krystallisirte Zinndoppelsalze der betreffenden Amidothiophenchlorhydrate, die jedoch sehr licht- und luftempfindlich sind. Aus Mangel an Material konnten diese Salze bis jetzt nicht eingehender untersucht werden.

Ueber die Konstitution der beiden Nitroverbindungen lässt sich mit Sicherheit nichts sagen. Bedenkt man jedoch, um wieviel leichter Thiophen als Benzol nitrirt wird, so erscheint die

Annahme nicht ungerechtfertigt, es seien die beiden im Thiophenkern enthaltenen Wasserstoffatome durch Nitrogruppen ersetzt, die dritte aber im Phenylrest enthalten. Die Isomerie der beiden Körper wird dann wahrscheinlich durch verschiedene Stellungen der Nitrogruppe im Phenyl bedingt.

C. (1—4)-**Diphenylthiophen.**



Diphenacyl (1 Theil) wird mit Phosphorpentasulfid ($1^1/_2$ Theile) im zugeschmolzenen Rohr eine halbe Stunde auf 160 bis 180° erhitzt. Nach dem Erhalten übergiesst man den vorher feingepulverten Röhreninhalt mit Natronlauge. Nach längerem Stehen wird der ungelöste Rückstand, der das Thiophenderivat enthält, gesammelt und durch Umkrystallisiren und nachfolgende Destillation vollends gereinigt.

Das Diphenylthiophen löst sich leicht in den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Aus Alkohol oder Essigsäure krystallisirt es in prachtvollen, glänzenden, weissen oder schwach gelblich gefärbten Blättern, die unzersetzt destilliren und bei 152—153° schmelzen. Während bei allen bis jetzt synthetisch dargestellten Thiophenen Schmelz- resp. Siedepunkt zwischen denen des entsprechenden Furfurans und Pyrrols liegen, zeigt das Diphenylthiophen einen beträchtlich höheren Schmelzpunkt wie Diphenylfurfuran und -Pyrrol, die sich bei 91° und 143° verflüssigen.

Die Indophenin- und *Laubenheimer*'sche Reaction zeigt die neue Substanz mit dunkelgrüner Farbe. Durch Salpetersäure wird sie nur langsam und erst bei hoher Temperatur (240—250°) vollständig oxydirt.

0.208 gr. Substanz gaben 0.2105 gr. $BaSO_4$.

Gefunden:	Ber. für $C_{16}H_{12}S$:
S 13.89 %	13.56 %.

Die Ausbeute beträgt ungefähr 60 - 70° der theoretischen Menge.

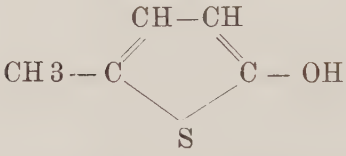
Erhitzt man Phenacylbenzoylessigester mit Eisessig und überschüssigem Phosphorpentasulfid im Rohr auf 150—200°, kocht den Rohrinhalt mit Alkohol aus und verseift die Lösung mit alkoholischem Kali, so erhält man nach dem Ausfällen der mit Wasser verdünnten und mit Thierkohle behandelten, alkalischen Lösung mit Mineralsäuren eine amorphe, bräunlich gefärbte Substanz, die sich durch Sublimation und Umkrystallisiren aus Benzolligroïn reinigen lässt.

Ich bekam auf diese Weise eine in kurzen Nadeln krystallisirende, stark schwefelhaltige Säure vom Schmelzpunkt 216°, die zweifellos Diphenylthiophencarbonsäure darstellt. Der Schmelzpunkt deutet aber darauf hin, dass ihr mehr oder weniger Diphenylfurfurancarbonsäure beigemengt ist. Ich habe den Körper vorläufig nicht weiter untersucht.

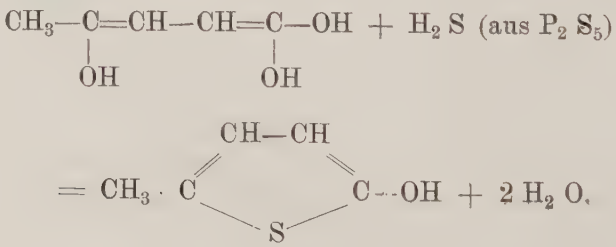
4. Oxythiophen- und Thiophenderivate aus γ-Ketonsäuren.

A. α-Thiotenol (Oxythiotolen) und α-Thiotolen aus Laevulinsäure.

Thiotenol.



Nimmt man an, dass die Lävulinsäure, $CH_3\,CO\,CH_2\,CH_2\,CO\,OH$, einer Umlagerung in eine labile Form fähig sei, so lässt sich die Bildung des Thiotenols durch folgende Gleichung veranschaulichen:



Lävulinsäure (3 Theile) mit Phosphorpentasulfid (2 Theile) innig gemischt, wird in einer mit Vorlage versehenen Retorte im Oelbade erwärmt. Bei 130—140° beginnt eine heftige Reaction. Unter starkem Aufschäumen destillirt ein gelbes Oel in die Vorlage, das zum grössten Theil aus Thiotenol besteht und ungefähr die Hälfte des Gewichts der angewandten Lävulinsäure beträgt. Das Reactionsproduct wird im Wasserdampfstrom destillirt. Das Destillat stellt ein fast farbloses Oel dar, welches noch geringe Mengen von Thiotolen enthält, das seine Entstehung wahrscheinlich einer Verunreinigung des Phosphorpentasulfids durch Trisulfid verdankt. Behufs weiterer Reinigung kann man entweder das Oel in Natronlauge lösen, filtriren, ansäuern und nochmals mit Wasserdampf destilliren, oder es im luftverdünnten Raum der fractionirten Destillation unterwerfen. Ich erhielt ungefähr 30% der theoretischen Ausbeute an reinem Thiotenol. Dasselbe stellt ein fast farbloses, leicht bewegliches Oel von eigenthümlichem, aber unangenehmem Geruch dar, schwer löslich in Wasser, mit Alkohol und Aether dagegen in allen Verhältnissen mischbar. In Kali- oder Natronlauge ist es leicht löslich und wird daraus auf Zusatz von Säuren unverändert ausgefällt; auch Kohlensäure bewirkt diese Abscheidung. Das Thiotenol ist ziemlich unbeständig, durch Licht und Luft wird es schon nach wenigen Stunden gelb bis braun gefärbt. Auch beim Kochen seiner alkalischen Lösung tritt Zersetzung ein. Auf Säurezusatz lässt sich der Geruch nach Schwefelwasserstoff deutlich wahrnehmen. Es kann ferner nicht ohne grossen Verlust bei gewöhnlichem Luftdruck destillirt werden. Nur eine geringe Quantität geht bei 200—202° (uncorr.) über. Dagegen siedet es im luftverdünnten Raum (bei 40 mm Druck) unzersetzt bei 85°. In einer Mischung von fester Kohlensäure und Aether erstarrt es.

0.1815 gr. Substanz gaben 0.35 gr. CO_2 und 0.0873 gr. H_2O.
0.166 gr. „ „ 0.343 gr. $BaSO_4$.

	Gefunden:	Ber. für C_5H_6SO:
C	52.64%	52.62%
H	5.34 „	5.26 „
S	28.37 „	28.07 „

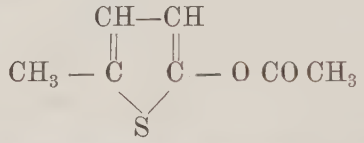
Das Oxythiotolen giebt mit Isatin und Schwefelsäure eine schön bordeauxrothe Farbenreaction. Dieselbe tritt langsam in der Kälte, schnell beim Erwärmen ein. Die *Liebermann*'sche Reaction zeigt es nicht.

Versetzt man eine alkoholische Thiotenollösung mit einer ebensolchen von Quecksilberchlorid, so erhält man ein in gelblichen Blättchen krystallisirendes Sublimatdoppelsalz.

Ich habe mich, von der Vermuthung ausgehend, das Thiotenol möchte in seiner chemischen Reaktionsfähigkeit dem Benzolphenol ähneln, vergeblich bemüht, gewisse, dem letzteren eigenthümliche Umsetzungen auch mit ersterer Substanz auszuführen.

Allein das Thiotenol reagirt weder in glatter Weise mit aromatischen Diazosalzen, noch gelingt es, die *Reimer*'sche Reaction oder die *v. Pechmann*'schen Cumarinsynthesen mit demselben zu bewerkstelligen.

Essigsäureester des Thiotenols.



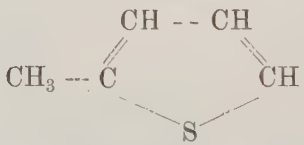
Derselbe entsteht durch einstündiges Kochen von einem Theil Thiotenol mit zwei Theilen Essigsäureanhydrid. Das Reactionsprodukt behandelt man mit verdünnter Sodalösung und treibt das ungelöst zurückbleibende Oel mit Wasserdampf über. Der Ester ist ein schwach gelb gefärbtes Oel von nicht unangenehmen Geruch, der bei 208—212 siedet. Er ist unlöslich in kalter Natronlauge, beim Kochen tritt rasch Verseifung ein. Mit Isatin und Schwefelsäure zeigt der Körper die rothe Farbenreaction des Thiotenols.

Die Schwefelbestimmung des Esters ergab:

0.2245 gr. Substanz gaben 0.33 gr. $BaSO_4$

Gefunden:	Berechnet für $C_7H_8SO_2$:
S 20.18 %	20.51 %

Thiotolen.



Behufs Darstellung desselben wurde 1 Theil Lävulinsäure mit $1^1/_2$ Theilen Phosphortrisulfid nach dem für die Darstellung

des Thiotenols angegebenen Verfahren erhitzt und das Destillat mit Natronlauge behandelt. Das Thiotolen schwimmt als Oel auf der alkalischen Lösung und wurde abgehoben. Es enthält noch eine geringe Menge einer höher siedenden Flüssigkeit, von der es sich aber leicht durch fractionirte Destillation über Natrium trennen lässt.

Die alkalische Lösung, welche das neben dem Thiotolen entstandene Thiotenol enthält, wurde schwach sauer gemacht und im Wasserdampfstrom das Oxythiotolen abdestillirt. Ich erhielt an Thiotolen ungefähr 15 pCt., an Thiotenol 20—25 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Das Thiotenol lässt sich durch Phosphortrisulfid leicht in Thiotolen überführen. Man bringt $1^1/_2$ Theile Trisulfid in feingepulvertem Zustand mit 1 Theil Thiotenol zusammen und erhitzt im Oelbade bis zur beginnenden Reaction, die ziemlich heftig ist. Das Reactionsprodukt wird mit Natronlauge versetzt und mit Wasserdampf destillirt. Das Thiotolen wird so als farblose Flüssigkeit, die nach einmaliger Destillation über Natrium vollkommen rein war, erhalten. Die Menge desselben betrug 20—25 pCt. der Theorie. Es entsteht ferner noch in geringer Menge beim Behandeln des Thiotenols mit Zink- und Salzsäure. Mein Thiotolen erwies sich vollkommen identisch mit dem von *V. Meyer* und *H. Kreis*[1]) aus Jodthiophen nach der *Fittig*'schen Reaction dargestellten Methylthiophen. Sowohl das aus Lävulinsäure wie das aus Thiotenol bereitete Thiotolen siedet constant bei 111°. Die Indophenin- und *Laubenheimer*'sche Reaction zeigt es in prächtiger Weise.

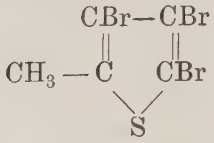
Die Schwefelbestimmung ergab:

0.2535 gr. Substanz gaben 0.6005 gr. $BaSO_4$

Gefunden:	Berechnet für C_5H_6S:
S 32.53 %	32.65 %

[1]) Ber. chem. Ges. XVII, 1558.

Tribromthiotolen.



Durch Behandeln mit Brom geht das Thiotolen glatt in Tribromthiotolen über. Dasselbe erhält man nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol in den charakteristischen, langen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 86—87°. Es ist, wie sich erwarten liess, identisch mit dem von *H. Egli* [1]) beschriebenen Tribromthiolen, welches er durch Behandeln des von *V. Meyer* und *H. Kreis* (loc. cit.) aus Jodtiophen bereiteten Thiotolens mit Brom erhielt.

Die Brombestimmung ergab:
0.2455 gr. Substanz gaben 0.414 gr. Ag Br.

Gefunden:	Berechnet für $C_5H_3Br_3S$:
Br 71.76 %	71.64 %

B. (1-2-4)-Thioxenol und (1-2)-Thioxen aus β-Methyllaevulinsäure.

(1—2—4)-Thioxenol

$C_4HS.(CH_3)_2.OH.$

β-Methyllävulinsäure wurde mit dem $1^1/_2$fachen Gewicht Phosphortrisulfid aus Retorten destillirt, das Destillat mit eiskalter, verdünnter Natronlauge behandelt und das ungelöste Roh-Thioxen (s. u.) abgehoben. Der alkalischen Lösung entzieht man durch Ansäuern und Ausschütteln mit Aether das Thioxenol, das ich durch fraktionirte Destillation sowohl, wie durch Uebertreiben mit Wasserdampf zu reinigen versuchte. Das Thioxenol wurde so als gelbes, ziemlich unbeständiges Oel erhalten, das denselben Geruch wie das Thiotenol besitzt und bei gewöhnlichem Luftdruck unter theilweiser Zersetzung bei 230—235° siedet. Im luftverdünnten Raume destillirt es unzersetzt.

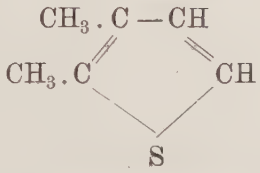
---

[1]) Ber. chem. Ges. XVIII, 544.

Bei der Analyse wurde ein zu geringer Schwefelgehalt gefunden, infolge Beimengung einer sauerstoffhaltigen Substanz, wahrscheinlich Methylangelicalacton, von der das Thioxenol nicht getrennt werden konnte.

Auch das Thioxenolacetat in reinem Zustande darzustellen, gelang nicht.

(1—2)-Thioxen



Das von dem Thioxenol getrennte Roh-Thioxen wurde längere Zeit mit metallischem Natrium gekocht und dann der fraktionirten Destillation unterworfen. Man erhält so das o-Thioxen als farblose, eigenthümlich riechende Flüssigkeit vom Sdp. 134—138°.

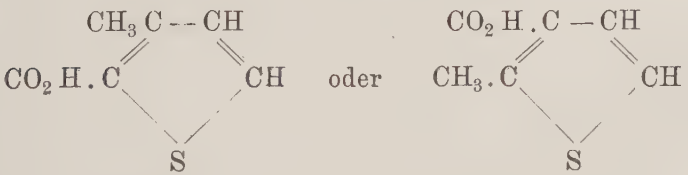
Die Ausbeute an Thioxen beträgt ungefähr 25 pCt. der theoretischen Menge. Dasselbe zeigt die Indophenin- und die *Laubenheimer*'sche Reaction, erstere mit schön blauvioletter, letztere mit rothvioletter Farbe. Die Färbungen treten erst nach einiger Zeit auf.

0·226 gr. Substanz gaben 0·467 gr. $BaSO_4$.

	Gefunden:	Ber. für C_6H_8S:
S	28.38 %	28.57 %.

Versetzt man o-Thioxen, in Schwefelkohlenstoff gelöst, mit überschüssigem Brom unter guter Kühlung, so entsteht neben harzigen Beimengungen ein in Nadeln krystallisirendes Bromthioxen, dessen Zusammensetzung aber noch nicht ermittelt wurde.

(1—2)-Thiotolencarbonsäure



5 gr. o-Thioxen wurden bei Zimmertemperatur mit einer Lösung von 25 gr. Kaliumpermanganat und 40 gr. Aetznatron

in 3 Litern Wasser einige Tage unter häufigem Umschütteln stehen gelassen. Ein beträchtlicher Theil des Thioxens blieb unangegriffen und wurde durch Destillation im Wasserdampfstrom wiedergewonnen. Das Filtrat vom ausgeschiedenen Braunstein wurde eingeengt, mit Schwefelsäure angesäuert uud der krystallinische Niederschlag abfiltrirt. Das Filtrat wurde mit Aether mehrmals ausgeschüttelt und der nach dem Verdunsten des Aethers bleibende Rückstand mit der Fällung vereinigt. Es wurde so ein Gemenge von o-Thiotolencarbonsäure mit der von *Grünwald* (l. c.) zuerst dargestellten o-Thiophendicarbonsäure erhalten. Die beiden Säuren konnten durch vorsichtige Sublimation, oder durch Destillation im Wasserdampfstrom leicht von einander getrennt werden. Die Dicarbonsäure war nur in geringer Menge vorhanden.

Die (1—2)-Thiotolencarbonsäure ist leicht löslich in Aether, Alkohol und heissem Wasser. Aus letzterem Lösungsmittel krystallisirt sie in langen, weissen Nadeln von Smp. 138°. Die Ausbeute beträgt ungefähr 20—25 pCt. der theoretischen Menge.

0·1245 gr. Substanz gaben 0·2035 gr. Ba SO_4.

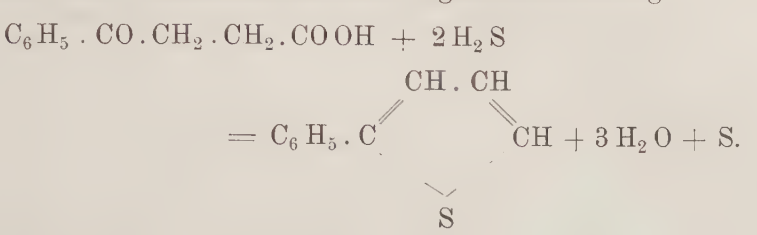
	Gefunden:	Ber. für $C_6 H_6 SO_2$:
S	22·45 %	22.53 %.

C. α-Phenylthiophen aus β-Benzoylpropionsäure.

Während die Lävulinsäure, je nachdem man sie mit Phosphorpentasulfid oder -Trisulfid erhitzt, Thiotenol resp. Thiotolen in beträchtlicher Menge liefert, gelang es nicht, aus Benzoylpropionsäure oder Benzoylisobernsteinsäure das dem Thiotenol analoge Phenylthiënol in einer zur Untersuchung hinreichenden Menge zu gewinnen. Gleichgiltig, ob man Phosphorpentasulfid oder Phosphortrisulfid anwendet, erhielt ich immer neben einer verschwindend kleinen Quantität eines Körpers, der wahrscheinlich Phenylthiënol ist, als Hauptproduct α-Phenylthiophen.

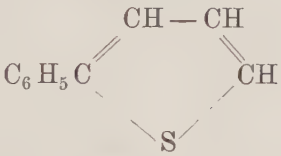
Das Thiotenol geht bei Behandlung mit Phosphortrisulfid leicht in Thiotolen über (s. o.). Es scheint, dass das Phenylthiënol, welches bei der Einwirkung der Sulfide des Phosphors auf die oben erwähnten Ketonsäuren intermediär zweifellos entsteht, noch leichter durch Schwefelphosphor resp. Schwefelwasserstoff reducirbar ist.

Die Bildung des Phenylthiophens aus Benzoylpropionsäure und dem aus Phosphorpentasulfid entstehenden Schwefelwasserstoff vollzieht sich wahrscheinlich nach folgender Gleichung:

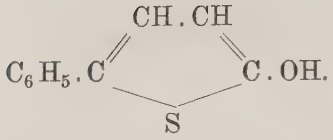


Bei Anwendung von β-Benzoylisobernsteinsäure bemerkt man vor Eintritt der eigentlichen Reaction die Entwicklung von Kohlensäure, indem sich jene in Benzoylpropionsäure umwandelt. Obwohl es demnach gleichgiltig sein sollte, welche der beiden Säuren zur Verwendung kommt, stellte sich doch die Ausbeute an Phenylthiophen bei Benutzung der Benzoylpropionsäure etwas günstiger.

α-Phenylthiophen.



Eine Mischung von 3 Theilen Benzoylpropionsäure (oder Benzoylisobernsteinsäure) mit 2 Theilen Phosphorpentasulfid wird in einer mit Vorlage versehenen Retorte erhizt. Unter heftigem Aufschäumen des Retorteninhalts geht das Phenylthiophen als gelbes Oel über, das zum grössten Theil krystallinisch erstarrt. Zur Reinigung wird es im Wasserdampfstrom destillirt, wobei es gewöhnlich schon im Kühler krystallisirt. Die Thiophenverbindung enthält noch in unbedeutender Menge einen in freiem Alkali löslichen Körper, von dem sie durch Behandlung mit wenig warmer Natronlauge getrennt wird. Auf Zusatz von Mineralsäuren zur alkalischen Lösung tritt Trübung ein und nach einigem Stehen scheidet sich eine Substanz in kleinen Blättchen aus, welche Schwefel enthält, die Indopheninreaction zeigt und in freiem Alkali löslich ist. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist dieselbe das Phenylthiënol:



Eine weitere Untersuchung dieses nur in minimaler Quantität entstehenden Körpers war unmöglich. Die relativ beste Ausbeute an demselben erhält man, wenn man nur mit geringen Mengen Benzoylpropionsäure und Schwefelphosphor auf einmal operirt. Bei Anwendung grösserer Quantitäten tritt die Bildung der erwähnten Substanz fast ganz zurück.

Nach der Behandlung mit Natronlauge wird das Phenylthiophen aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Bei langsamer Verdunstung scheidet es sich aus diesem Lösungsmittel in kleinen Tafeln aus.

Die Ausbeute lässt viel zu wünschen übrig; ich erhielt nur 7—10 pCt. der theoretischen Menge.

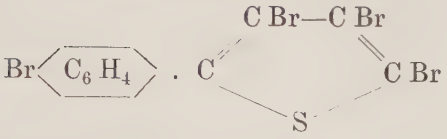
Das Phenylthiophen ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig und besitzt den charakteristischen Geruch des Diphenyls. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, zerfliesslich in Aether, Schwefelkohlenstoff, Ligroïn und Benzol, fällt die Verbindung aus diesen Lösungsmitteln gewöhnlich ölig aus und krystallisirt erst nach einiger Zeit. Sie löst sich ferner leicht in concentrirter Schwefelsäure in der Kälte und wird daraus durch Wasser unverändert ausgeschieden. Die Indopheninreaction zeigt das Phenylthiophen mit prachtvoller, zuerst blauvioletter, dann dunkelblauer Farbe schon in der Kälte.

Bei Anwendung der Laubenheimer'schen Reaction trat keine besonders charakteristische Färbung ein. Es schmilzt bei 40—41°.

0.1459 gr. Substanz gaben 0.212 gr. $BaSO_4$

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_8S$:
S. 19.95 %	20.00 %.

p-Bromphenyltribromthiophen.



Trägt man Phenylthiophen in überschüssiges, gut gekühltes Brom in kleinen Portionen ein, so löst es sich darin unter Zischen und Bromwasserstoffentwicklung auf. Nach dem Verdunsten des Bromüberschusses hinterbleibt die Bromverbindung als weisse, krystallinische Masse, die man zweckmässig aus heissem Eisessig umkrystallisirt. Man erhält so weisse, verfilzte Nadeln, die bei 145°—146° schmelzen und auch nach mehrfachem Umkrystallisiren ihren Schmelzpunkt nicht mehr ändern. Der Körper ist schwer löslich in heissem Alkohol, etwas leichter in Eisessig, sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Ligroïn.

Die Bromverbindung zeigt grosse Beständigkeit gegen Oxydationsmittel. Beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure im Einschmelzrohr auf 180° trat keine merkbare Zersetzung ein. Nur bei längerem Kochen mit Chromsäure in Eisessiglösung wird sie zu p-Brombenzoësäure oxydirt; die Substanz ist demnach p-Bromphenyltribromthiophen.

Die Analyse ergab:

0.140 gr. Substanz gaben 0.221 gr. Ag Br.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_4Br_4S$:
Br 67.18%	67.23%.

Es wurde versucht, durch Einwirkung berechneter Mengen Brom auf das in Schwefelkohlenstoff gelöste Phenylthiophen zum Phenyltribromthiophen zu gelangen. Der Versuch verlief aber in etwas anderer Weise. Nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs blieb ein Oel zurück, das erst nach längerer Zeit zum grössten Theil fest wurde. Der von anhängendem Oel befreite, feste Körper schied sich aus seiner Eisessiglösung bei langsamer Verdunstung in weissen, aus feinen Nadeln zusammengesetzten Kügelchen vom Schmelzpunkt 55—56° aus. Aus der Mutterlauge wurde eine ähnliche, niedriger schmelzende Substanz (bei 33—36°) isolirt, die nicht weiter untersucht wurde.

Die Analyse ergab: 0·137 gr. Substanz = 0·159 gr. Ag Br.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_6Br_2S$:
Br. 49.37 %	50.32 %.

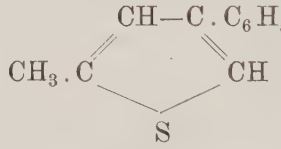
Der Brombestimmung zufolge ist die Verbindung ein nicht ganz reines, zweifach gebromtes Phenylthiophen.

D. (1—3)-Methylphenylthiophen aus α-Phenyllaevulinsäure.

Dieses Thiophenderivat entsteht bei der Destillation der Phenyllaevulinsäure mit den Sulfiden des Phosphors, ohne dass jedoch auch nur eine Spur eines Oxythiophens auftritt. γ-Ketonsäuren, in denen ein Phenylrest enthalten ist, scheint also die Fähigkeit zu fehlen, phenolartige Verbindungen der Thiophenreihe zu bilden.

Die Ursache liegt wahrscheinlich darin, dass die aromatischen γ-Ketonsäuren mit den Sulfiden des Phosphors erst bei höherer Temperatur reagiren, wobei die anfangs entstandenen Oxythiophene theils ganz zerstört, theils durch den im Ueberschuss vorhandenen Schwefelwasserstoff zu den entsprechenden Thiophenkohlenwasserstoffen reducirt werden.

(1—3)-Methylphenylthiophen.



Dasselbe ist isomer mit dem aus Phenacylaceton dargestellten (1—4)-Methylphenylthiophen (s. o.), mit dem es manche Aehnlichkeit besitzt.

Ich erhitzte anfangs die freie Phenyllaevulinsäure mit Phosphortri- oder -pentasulfid, erhielt aber nur geringe Mengen des neuen Thiophens. Weit günstiger gestaltete sich die Ausbeute, als ich statt der freien Säure deren Natriumsalz in Anwendung brachte; dasselbe muss etwas Wasser enthalten. Es entstehen dann ungefähr 30 pCt. der theoretischen Menge an Methylphenylthiophen. Das vollkommen wasserfreie Salz dagegen verkohlt ohne Thiophenbildung.

Behufs Reinigung wird die neue Verbindung im Wasserdampfstrom destillirt und aus verdünntem Alkohol umkrystalli-

sirt. Meistens ist aber das Rohprodnct schon so rein, dass die Destillation mit Wasserdampf unnöthig ist.

Das Methylphenylthiophen krystallisirt in grossen, perlmutterglänzenden Blättern, die sich leicht in heissem Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Ligroïn lösen.

Es schmilzt bei 72—73° und destillirt unzersetzt bei hoher Temperatur.

Mit Wasserdämpfen ist es erheblich schwieriger flüchtig wie sein Isomeres; es besitzt wie dieses einen anhaftenden, an Diphenyl erinnernden Geruch. Die Indophenin-Reaction zeigt das Methylphenylthiophen beim Erwärmen, oder nach längerem Stehen mit grüner Farbe. Die *Laubenheimer*'sche Reaction tritt nur undeutlich mit schwach rothbrauner Farbe auf.

I. 0·194 gr. Substanz = 0·537 gr. CO_2 und 0·1045 gr. H_2O.
II. 0·2145 gr. „ „ = 0·2868 gr. $BaSO_4$
III. 0·1548 gr. „ „ = 0·209 gr. $BaSO_4$.

Gefunden:			Ber. für $C_{11}H_{10}S$:
I.	II.	III.	
C 75·49%	—	—	75·86%
H 5·98 „	—	—	5·75 „
S —	18·37%	18·54%	18·39 „

Tetrabrommethylphenylthiophen

$C_{11}H_6Br_4S$.

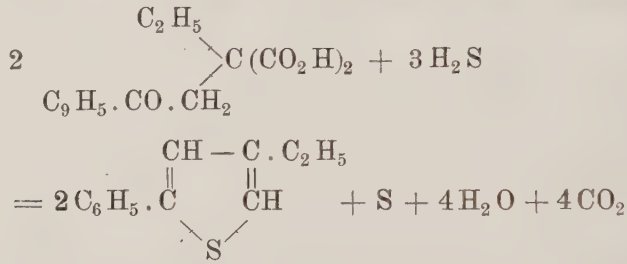
wird erhalten durch Eintragen von Methylphenylthiophen in gut gekühltes, überschüssiges Brom. Nach dem Verdunsten des letzteren erstarrt die neue Verbindung in kurzer Zeit krystallinisch und wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Essigsäure von anhängenden, niedrig schmelzenden Substanzen befreit. Der Körper ist leicht löslich in Aether, Benzol, Ligroïn, etwas schwieriger in Alkohol und Essigsäure und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in feinen Nadeln oder Blättchen vom Schmelzpunkt 136—137°.

0·2038 gr. Substanz gaben 0·3232 gr. AgBr.

Gefunden:	Ber. für $C_{11}H_6Br_4S$:
Br 67·48%	66·66%.

E. (1—3)-Phenylaethylthiophen aus β-Benzoyl-α-aethylpropionsäure.

Die relativ beste Ausbeute an demselben erhielt ich durch Erhitzen des Natriumsalzes der Benzoyläthylpropionsäure resp. des sauren Natriumsalzes der Benzoylaethylisobernsteinsäure mit Phosphortrisulfid. Der Prozess verläuft nach folgender Gleichung:



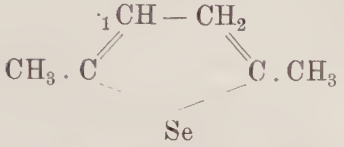
Durch Destillation im Wasserdampfstrom und nachfolgendes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol konnte das Thiophenderivat gereinigt werden und resultirte so in kleinen, weissen Blättchen, die bei ungefähr 40° schmelzen und den charakteristischen Geruch der beiden bekannten Phenylmethylthiophene besitzen.

Leider reichte die zu Gebote stehende Menge nicht zur Analyse aus. Ich musste mich daher begnügen, durch eine qualitative Prüfung festzustellen, dass die Verbindung reichlich Schwefel enthält und die den Thiophenen eigenthümlichen Farbenreactionen zeigt und zwar mit Isatin und Schwefelsäure kirschroth, mit Phenanthrenchinon, Eisessig und Schwefelsäure intensiv blaugrün.

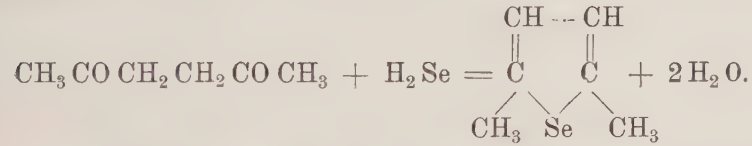
Mit steigendem Molekulargewicht scheint demnach bei den γ-Ketonsäuren die Fähigkeit der Thiophenbildung mehr und mehr zu schwinden.

Anhang.

(1—4)-Dimethylselenophen(α-α′-Selenoxen) aus Acetonylaceton.



Im vorstehenden Abschnitte zeigte ich, dass durch Behandlung von γ-Diketonen und ähnlichen Verbindungen mit Schwefelphosphor Thiophene gebildet werden. Es schien möglich bei Einwirkung von Selenphosphor auf γ-Diketone zu analog constituirten Selenderivaten zu gelangen, die sich von der Stammsubstanz, dem zur Zeit noch nicht in reinem Zustande bekannten Selenophen C_4H_4S ableiten. Das Experiment hat die Richtigkeit dieser Vermuthung bestätigt. Erhitzt man Acetonylaceton mit Phosphorselenid, so entsteht eine Verbindung, die in ihren Eigenschaften grosse Aehnlichkeit mit dem Thioxen zeigt, und welche ich als „Selenoxen“ (Dimethylselenophen) bezeichne:



Behufs Darstellung dieses Körpers erhitzt man gleiche Gewichtstheile Acetonylaceton und Phosphorpentaselenid eine Stunde im zugeschmolzenen Rohre auf 180°. Nach dem Erkalten wird der Röhreninhalt in verdünnte Natronlauge eingetragen und im Wasserdampfstrom destillirt. In der Vorlage sammelt sich ein schweres, braunes Oel von höchst unangenehmem Geruch an, das man in Aether aufnimmt. Nach vorsichtigem Verdunsten des Aethers wird das Oel fractionirt destillirt. Die Hauptmenge geht zwischen 140 – 160° über. Nach zweimaliger Destillation über Natrium erhält man eine schwere, farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche bei 153—155° (uncorr.) siedet. Sie besitzt einen schwachen, aber unangenehmen, an den des Thioxens erinnernden Geruch. Das Selenoxen löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit hell rothbrauner Farbe. In einer Lösung von

Isatin in concentrirter Schwefelsäure erzeugt es eine prächtige, dunkel carminrothe Färbung, welche sich auch nach wochenlangem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert.

Die neue Selenverbindung giebt auch die *Laubenheimer*'sche Reaction. Es tritt dabei eine dunkel rothbraune Farbe auf. Giesst man das Reactionsproduct in Wasser und extrahirt mit Aether, so färbt sich derselbe schön kirschroth.

In seinem Verhalten gegen Benzoylameisensäure und Schwefelsäure zeigt das Selenoxen grosse Aehnlichkeit mit dem Thioxen. Man erhält eine rothbraune Farbenreaction; verdünnt man die Lösung mit Wasser, so scheiden sich gelblich gefärbte Flocken aus, die sich in Aether mit gelber Farbe lösen.

0·3306 gr. Substanz gaben 0·555 gr. CO_2 und 0·159 gr. H_2O.

Gefunden:		Ber. für C_6H_8Se:
C	45.78%	45.28%
H	5.34 „	5.03 „

Die Anwesenheit von Selen in der neuen Substanz wurde vorläufig nur qualitativ nachgewiesen.

Das Selenophen selbst wurde, wie schon erwähnt, bis jetzt nicht isolirt. Beim Hindurchleiten von Selenaethyl durch eine glühende Röhre erhielt *V. Meyer*[1]) ein Destillat, in welchem aller Wahrscheinlichkeit nach Selenophen enthalten war, denn es zeigte sowohl die Indophenin- als auch die *Laubenheimer*-sche Reaktion.

VI. Pyrrolsynthesen.

1. Theoretisches.

Die Methoden, nach denen das Pyrrol und seine Abkömmlinge auf synthetischem Wege dargestellt werden können, sind ziemlich zahlreich. Als eine, besonders in theoretischer Beziehung wichtige Bildungsweise darf die schon citirte Synthese des Pyrrols aus schleimsaurem Ammoniak (s. Einleitung) gelten.

[1]) Thiophengruppe pag. 267.

Auf diesem Wege sind auch eine Reihe von am Stickstoff durch Kohlenwasserstoffreste substituirten Pyrrolen dargestellt worden, indem man statt des Ammoniumsalzes die Salze der Schleimsäure mit primären Aminen anwendete. So erhielten *Bell*[1]) durch Destillation von schleimsaurem Methylamin Methylpyrrol, *Bell* und *Lapper*[2]) aus schleimsaurem Aethylamin Aethylpyrrol und aus dem Isoamylaminsalz Isoamylpyrrol. *Koettnitz*[3]) stellte aus schleimsaurem Anilin Phenylpyrrol und *Lichtenstein*[4]) aus schleimsaurem p-Toluidin p-Tolylpyrrol dar. Dieselben alkylirten Pyrrole entstehen auch durch Einwirkung von Alkylhalogen auf Pyrrolkalium.

Nach dieser Methode wurde zuerst von *Liubawin*[5]) das Aethylpyrrol (s. o.) und später von *Dennstedt* und *Ciamician*[6]) ein Allylpyrrol gewonnen.

Ausser den erwähnten existirt noch eine Reihe anderer Synthesen, die auf die Constitution des Pyrrols Licht werfen und die Richtigkeit der *Baeyer*'schen Pyrrolformel bestätigen.

So entsteht nach *Bell*[7]) Pyrrol beim Durchleiten von Diäthylamin durch ein schwach glühendes Rohr.

$$(C_2H_5)_2NH = C_4H_4:NH + 3H_2.$$

Königs[8]) bekam es durch Einwirkung erhitzten Bleioxydes auf Aethylallylamin.

Wird Succinimid über Zinkstaub destillirt, so liefert es ebenfalls Pyrrol:

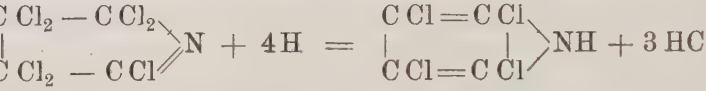
$$\begin{matrix} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{matrix}\!\!>\!NH + 2H_2 = \begin{matrix} HC=CH \\ | \\ HC=CH \end{matrix}\!\!>\!NH + 2H_2O.$$

Analog entsteht aus Aethylsuccinimid Aethylpyrrol. Diese beiden für die Beurtheilung der Constitution des Pyrrols wichtigen Synthesen wurden gleichzeitig, erstere von *Bell*[9]), letztere von *Bernthsen* und *Buch*[10]) ausgeführt.

---

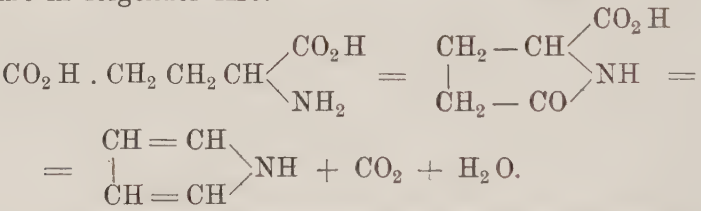
1) Ber. chem. Ges. X. 1866, 1962.
2) „ „ „ X. 1862, IX, 936.
3) Jour. f. pr. Chem. (II) 6. pg. 148.
4) Ber. chem. Ges. XIV. 933.
5) „ „ „ II. 100.
6) „ „ „ XV. 2581, XVII. 2951.
7) „ „ „ X. 1961.
8) „ „ „ XII. 2344.
9) „ „ „ XIII. 877.
10) „ „ „ XIII. 1047.

Ein der Synthese des Pyrrols aus Succinimid analoger Vorgang findet nach *Ciamician* und *Silber*[1]) statt, wenn man Dichlormaleïnimid durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid in das Perchlorid $C_4 Cl_7 N$ verwandelt und dieses mit Salzsäure und Zinkstaub behandelt. Es entsteht so glatt Tetrachlorpyrrol:

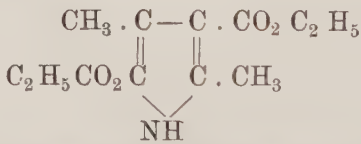


Böttinger[2]) erhielt Pyrrol beim Glühen von amidoglyoxylsaurem Kalk mit Natronkalk. Der Vorgang ist hierbei zweifellos ziemlich complicirter Natur.

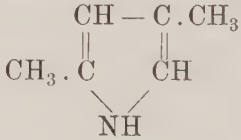
Ferner stellte *Haitinger*[3]) aus Glutaminsäure die Pyroglutaminsäure dar, die beim Erhitzen Pyrrol liefert. Die Reaktion verläuft in folgender Art:



Eine interessante Bildungsweise von Pyrrolderivaten entdeckte *L. Knorr*[4]): Durch Reduktion eines Gemisches von Acetessigester und Nitrosoacetessigester entsteht Dimethylpyrroldicarbonsäureäther:



Durch Verseifung und nachfolgende Kohlensäureabspaltung wurde der Ester in das unsym. Dimethylpyrrol



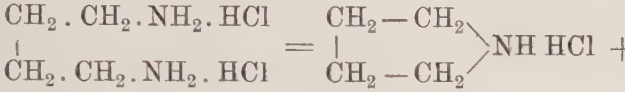
übergeführt.

---

[1]) Ber. chem. Ges. XVII. 533.
[2]) „ „ „ XIV. 48.
[3]) Wiener Monatsh. f. Chem. III. 228.
[4]) Ber. chem. Ges. XVII. 1635. Liebigs Ann. 236. pg. 317.

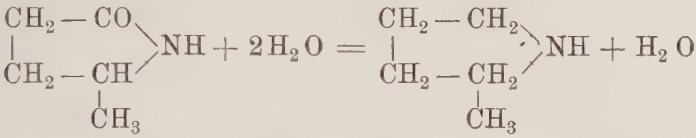
Durch Reduktion geht das Pyrrol successive in ein Dihydrür, das Pyrrolin[1]) C_4H_7N und in ein Tetrahydrür, das Pyrrolidin[2]) C_4H_9N über.

Letzteres wurde synthetisch von *Ladenburg*[3]) aus Tetramethylendiamin gewonnen:

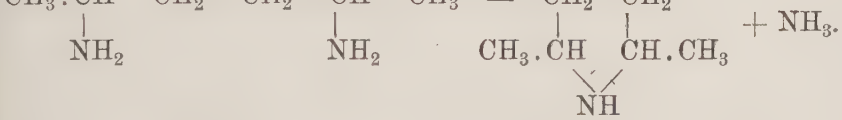


Auch das Succinimid geht nach *Ladenburg*[4]) bei Behandlung mit Natrium in Pyrrolidin über.

Nach denselben Methoden erhielt *J. Tafel*[5]) zwei Homologe des Pyrrolidins — das Methylpyrrolidin aus Methylpyrrolidon durch Reduktion mit Natrium:



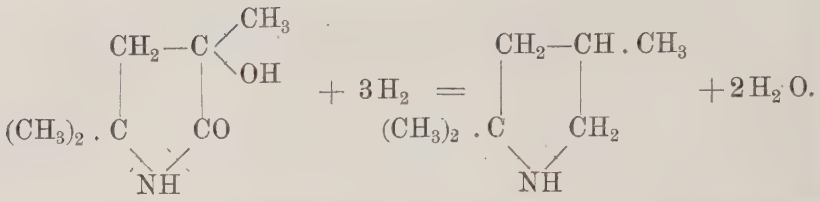
und das Dimethylpyrrolidin aus Diamidohexan durch Abspaltung von Ammoniak.



Ein complicirter zusammengesetztes Pyrrolidin, das Trimethylpyrrolidin, bildet sich, wie *H. Weil*[6]) gefunden hat, durch Reduktion aus dem Anhydrid der Amidotrimethylbutyllactinsäure. Dieses Anhydrid kann auch als Trimethyloxypyrrolidon bezeichnet werden.

---

1) *Ciamician* und *Dennstedt*: Ber. chem. Ges. XVI. 1536.
2) *Ciamician* und *Magnaghi*: Ber. chem. Ges. XVIII. 725.
3) Ber. chem. Ges. XX. 442. s. a. *Petersen*: Ber. chem. Ges. XXI. 290.
4) Ber. chem. Ges. XX. 2215.
5) Ber. chem. Ges. XXII. 1854, 1865.
6) *Liebigs* Ann. 232. pg. 206,

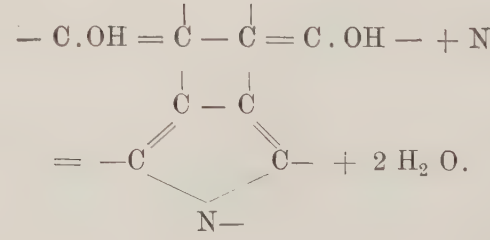


Keto- oder Oxypyrrole sind bis jetzt nur in geringer Zahl bekannt. Die Synthese dreier Repräsentanten dieser Art von Pyrrolderivaten, der Pyroglutaminsäure *(Haitinger)*, des Methylpyrrolidons *(Tafel)* und des Trimethyloxypyrrolidons *(H. Weil)* hat bereits Erwähnung gefunden. Hieher gehören wahrscheinlich auch jene Verbindungen, die *Weltner*[1]) durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Phenylacetbernsteinsäureäther erhalten hat.

Die bisher angeführten synthetischen Methoden sind nur von beschränkter Anwendbarkeit, ausgenommen vielleicht die Bildungsweise von am Stickstoff substituirten Pyrrolen aus schleimsauren Salzen und *Ladenburg's* Verfahren (loc. cit.) zur Darstellung der Pyrrolidine.

Dagegen gestattet folgende Methode, welche auf der Einwirkung von Amidoverbindungen auf die γ-Diketone und deren Säureäther beruht, die Darstellung einer grossen Zahl von sowohl am Kohlenstoff wie am Stickstoff substituirten Pyrrolderivaten.

Wie durch Einwirkung von wasserentziehenden Mitteln oder Schwefelwasserstoff der in den Doppelketonen enthaltene Atomcomplex $-CO-\overset{|}{C}H-\overset{|}{C}H-CO-$ in den Furfuran- resp. Thiophenring übergeht, so vereinigt sich auch die Amidgruppe mit dem Diketonrest unter Wasserabspaltung zum Pyrrolring:



[1]) Ber. chem. Ges. XVIII. 793.

Die Umbildung in Pyrrolderivate vollzieht sich bei den freien γ-Diketonen, wie auch bei deren Carbonsäureäthern, mit gleicher Leichtigkeit. Die Ausbeuten sind meistens quantitativ. Von jedem Doppelketon kann nach dieser Methode eine Reihe von Pyrrolen dargestellt werden, die sich von einander durch die Art der an Stelle des Imidwasserstoffs eingeführten organischen Reste unterscheiden. Aus den Diketoncarbonsäureäthern entstehen auf demselben Wege die entsprechenden Pyrrolcarbonsäureäther, die durch Verseifung in die Carbonsäuren übergehen. Letztere zerfallen meist beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in Kohlensäure und die freien Pyrrole, die wie vorauszusehen, identisch waren mit den aus den γ-Diketonen dargestellten Körpern.

Ausser Ammoniak und primären aliphatischen und aromatischen Monaminen reagiren auch Amidosäuren und Diamine mit den Doppelketonen. Aus den Amidosäuren entstehen auf diese Weise Pyrrolsäuren, die den Säurerest an Stickstoff gebunden enthalten; die Diamine liefern Dipyrrole.

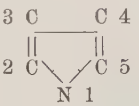
Ich habe Acetonylaceton, Phenacylaceton, Diphenacyl, Phenacylacetessigäther und Phenacylbenzoylessigäther auf ihr Verhalten gegen Ammoniak und Amine geprüft und so eine erhebliche Anzahl von zum Theil isomeren Pyrrolabkömmlingen [1]) erhalten.

Hierbei hat sich herausgestellt, dass nur Amidoverbindungen von ausgesprochen basischem Charakter in der erwünschten Weise reagiren, dagegen waren die Harnstoffe, Säureamide, Amidosulfosäuren, Nitramine etc. wirkungslos.

Ebenso wie die von mir untersuchten Diketone und deren Säureäther verhält sich auch den Beobachtungen *L. Knorr's* [2]) zufolge der Diacetbernsteinsäureäther. *L. Knorr* hat aus demselben eine grosse Reihe von substituirten Pyrroldicarbonsäuren und Pyrrolen dargestellt, von denen nur die Oxypyr-

---

[1]) Zur Bezeichnung der Stellung der einzelnen Substituenten im Pyrrolring bediene ich mich folgenden Schema's.



[2]) Ber. chem. Ges. XVIII. 299, 1558, 1568, *Liebig's* Ann. 236. pig. 290.

role und die Anilidopyrrole, in welchen die Hydroxylgruppe resp. der Anilidrest an Stickstoff gebunden sind, besonders hervorgehoben seien.

Durch die angeführten Synthesen wird von neuem der chemische Zusammenhang des Pyrrols mit dem Furfuran und Thiophen bestätigt.

Dass bei den von *Knorr* und mir bewerkstelligten Synthesen in der That Pyrrolabkömmlinge entstehen, konnte leicht durch direkten Vergleich mit den aus animalischem Theer isolirten Pyrrolen bewiesen werden.

Zudem zeigen die Pyrrole einige sehr characteristische Farbenreaktionen, so die Fichtenspahn-Reaktion, die auch zur Erkennung der γ-Diketone nach vorausgehender Ueberführung in Pyrrole dienen kann (*L. Knorr*[1]), ferner die Indophenin- und die *Laubenheimer*'sche Reaktion. Die beideu letzteren sind auch der Thiophenreihe eigenthümlich. Die Aehnlichkeit zwischen Thiophen und Benzol existirt, wenn auch in viel schwächerem Masse auch zwischen Pyrrol und Benzol und dokumentirt sich besonders dadurch, dass die Pyrrole nach Untersuchungen von *O. Fischer* und *E. Hepp*[2]) Azo- und Disazoverbindungen liefern, die denen der Benzolreihe täuschend ähnlich sind.

Ausser den von mir dargestellten Diketonen sind noch folgende in Pyrrolderivate übergeführt worden:

Aus p-Ditoluyläthan $C_7H_7 . CO . CH_2 . CH_2 . CO . C_7H_7$ stellte *Hollemann*[3]) (2,5)-p-Ditolylpyrrol dar.

Das Bidesyl
$$\begin{array}{ccc} C_6H_5.CH & - & CH.C_6H_5 \\ | & & | \\ C_6H_5.CO & & CO.C_6H_5 \end{array}$$
führte *Garrett*[4]) in (2, 3, 4. 5)—Tetraphenylpyrrol über.

Auch ungesättigte γ-Diketone liefern nach der Untersuchung von *Japp*[5]) Pyrrolderivate. So entsteht aus α-β-Dibenzoylstyrol (Anhydroacetophenonbenzil)

---

1) Ber. chem. Ges. XIX, 46.
2) „ „ „ XIX, 2251.
3) Recueil d. trav. chim. VI. 60.
4) Ber. chem. Ges. XXI. 3107.
5) „ „ „ XXI, 551, XXII, 2880.

$$C_6H_5.C = CH$$
$$C_6H_5.CO \quad CO.C_6H_5$$

durch Einwirkung von Phenylhydrazin das (1)-Anilido-(2,3,5)-Triphenylpyrrol

$$C_6H_5.C \quad CH$$
$$C_6H_5.C \quad C.C_6H_5$$
$$N.NH.C_6H_5$$

Die von *Gabriel* [1]) aufgefundene Aethylendibenzoyl-o-dicarbonsäure $CO_2H.C_6H_4.CO.CH_2.CH_2.CO.C_6H_4.CO_2H$ hat *Baumann* [2]) eingehend auf ihr Verhalten gegen Ammoniak und primäre Amine geprüft und auf diesem Wege eine Reihe von Pyrroldibenzoësäuren

$$CH-CH$$
$$CO_2H.C_6H_4.C \quad C.C_6H_4.CO_2H$$
$$N.R$$

erhalten, die bei der Destillation über Kalk in Kohlensäure und Diphenylpyrrol resp. am Stickstoff durch Kohlenwasserstoffreste substituirte Diphenylpyrrole zerfielen.

α-β-Diacetylglutarsäureäther

$$CO_2C_2H_5.CH.CH.CH_2.CO_2C_2H_5$$
$$CH_3CO \quad CO CH_3$$

geht durch Behandlung mit Ammoniak, wie *Knorr* [3]) gezeigt hat, ebenfalls in den entsprechenden Methylpyrroldicarbonsäureester über, der durch Verseifung und nachfolgende Kohlensäureabspaltung (2,3,5)-Trimethylpyrrol gibt.

Im vorhergehenden Abschnitte (V.) habe ich gezeigt, dass sich die γ-Ketonsäuren ziemlich glatt in Oxythiophen- und Thiophenderivate umbilden lassen. Man konnte erwarten, dass bei der Einwirkung von Ammoniak ein analoger Vorgang stattfinden würde, der zur Entstehung von Oxypyrrolen führen müsste. Versuche in dieser Richtung sind bis jetzt nur spärlich angestellt

---

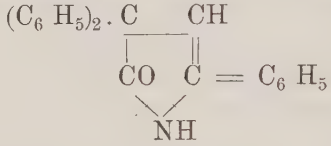
[1]) Ber. chem. Ges. XIX. 836.
[2]) Ber. chem. Ges. XX. 1486.
[3]) Ber. chem. Ges. XIX. 46.

worden. *Knorr* (l. c.) konnte in der Lösung, die beim Kochen von Laevulinsäure mit Ammonacetat und Eisessig entsteht, durch die Fichtenspahnreaktion die Anwesenheit einer Pyrrolverbindung nachweisen, die aller Wahrscheinlichkeit Methyloxypyrrol darstellt.

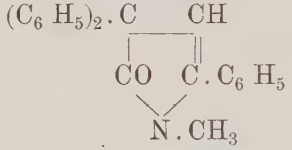
Japp [1]) erhielt durch Einwirkung von Ammoniak und Methylamin auf α-Diphenyl-β-benzoylpropionsäure

$$C_6H_5.CO.CH_2.C.(C_6H_5)_2.CO_2H$$

resp. deren Lacton (3)Diphenyl(5)Phenylpyrrolon



und (1)Methyl-(3)-Diphenyl-(5)-phenylpyrrolon



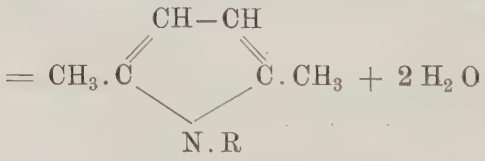
die durch Reduktion in die entsprechenden Pyrrolidone übergeführt werden konnten.

Weitere Angaben liegen nicht vor.

2. Pyrrolderivate aus γ-Diketonen.

A. Pyrrole aus Acetonylaceton.

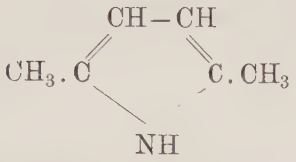
Die Entstehung von Pyrrolderivaten aus diesem Doppelketon lässt sich durch nachfolgende, allgemeine Gleichung veranschaulichen:



(R = H, oder Kohlenwasserstoffrest.)

[1]) Ber. chem. Ges. XXI. 2936, XXII. 2880.

(2—5) Dimethylpyrrol.



Acetonylaceton wird mit alkoholischem Ammoniak in geringem Ueberschuss im Einschmelzrohr eine Stunde auf 150° erhitzt. Das überschüssige alkoholische Ammoniak wird hierauf, vorsichtig verdunstet und der Rückstand der fractionirten Destillation unterworfen. Man erhält so eine farblose, unzersetzt bei 165° (743 mm Druck) siedende Flüssigkeit, welche alle charakteristischen Merkmale besitzt, welche von *Knorr*[1]) für das von ihm aus Dimethylpyrroldicarbonsäure dargestellte Dimethylpyrrol angiebt. Auch mit dem von *Weidel* und *Ciamician*[2]) dargestellten Dimethylpyrrol zeigt es die grösste Aehnlichkeit. Von diesem wurde in neuester Zeit nachgewiesen[3]), dass es nicht einheitlicher Natur ist, sondern ein Gemenge isomerer Dimethylpyrrole, die einander in ihren Eigenschaften sehr nahe stehen. Das synthetische Dimethylpyrrol giebt mit Quecksilberchlorid einen weissen, flockigen Niederschlag. Mit Isatin, Phenanthrenchinon und Benzoylameisensäure erhält man rothe bis rothbraune Farbenreactionen. Ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspahn wird durch die Dämpfe des Pyrrolkörpers intensiv roth gefärbt. Metallisches Kalium verwandelt das Dimethylpyrrol in ätherischer Lösung in die entsprechende Kaliumverbindung, die ein weisses, am Licht sich allmählich bräunendes Pulver darstellt, aus welchem auf Zusatz von Wasser das Pyrrolderivat unverändert wieder abgeschieden werden kann.

0,1905 gr. Substanz gaben 24·5 cm^3 N bei T = 19° u. B = 738 mm.

	Gefunden:	Ber. für C_6H_9N:
N	14.34 %	14.74 %

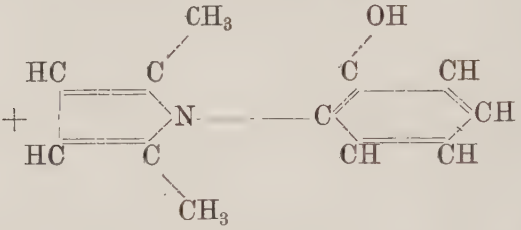
1) Ber. chem. Ges. XVIII, 1558.
2) „ „ „ XIII, 78.
3) *Dennstedt*: Ber. chem. Ges. XXII. 1918, 1920.

(1)-o-Oxyphenyl-(2,5)-Dimethylpyrrol.

$C_4 H_2 (CH_3)_2 N . C_6 H_4 . OH.$

Der Bildungsprocess dieses Körpers vollzieht sich nach folgender Gleichung:

$$CH_3 CO CH_2 CH_2 CO CH_3 + C_6 H_4 \begin{matrix} OH \\ NH_2 \end{matrix} = 2 H_2 O +$$



Zu seiner Darstellung erwärmt man berechnete Mengen o-Amidophenol und Acetonylaceton, in wenig absolutem Alkohol gelöst, einige Zeit und giesst das Reactionsprodukt in Wasser, wobei es sich in krystallinischen Flocken abscheidet. Durch Lösen desselben in verdünnter Natronlauge und Einleiten von Kohlensäure erhält man das Pyrrolderivat in kleinen, feinen Nädelchen, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden. Es krystallisirt in weissen, glänzenden Blättern vom Schmelzpunkt 95°, die sich nach einiger Zeit roth färben. Die Substanz ist schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol Essigsäure und heissem Ligroïn; concentrirte Mineralsäuren und ätzende Alkalien lösen sie gleichfalls. Aus concentrirter Natronlauge scheidet sich das Natriumsalz, $C_6 H_8 N{-}C_6 H_4 ONa$, krystallinisch aus.

0·1395 gr. Substanz = 9·5^{cm3} N bei T = 17° u. B = 731^{mm}

	Gefunden:	Ber. für $C_{12} H_{13} NO$:
N	7.59 %	7.49 %

Das Pyrrolderivat giebt ein in rothbraunen Blättchen krystallisirendes Pikrat. Das Dimethylpyrrylphenol zeigt die *Liebermann*'sche Reaction nicht, wohl aber die für Pyrrole charakteristische Fichtenspahnreaction.

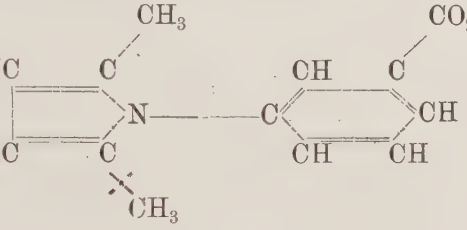
(1)-μ-Benzoësäure-(2,5)-Dimethylpyrrol.

$$C_4 H_2 (CH_3)_2 N . C_6 H_4 . CO_2 H.$$

Acetonylaceton und *m*-Amidobenzoësäure, in wenig absolutem Alkohol gelöst, werden kurze Zeit erhitzt und hierauf die Flüssigkeit in verdünnte Essigsäure gegossen. Das Pyrrolderivat scheidet sich als flockiger Niederschlag ab, den man aus Alkohol umkrystallisirt. Die Reaktion findet nach folgender Gleichung statt:

$$CH_3 CO CH_2 CH_2 CO CH_3 + C_6 H_4 \begin{cases} COOH \\ NH_2 \end{cases}$$

$$= 2 H_2 O +$$



Die Säure ist schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn und scheidet sich aus diesen Lösungsmitteln in kleinen, derben Krystallen vom Schmelzpunkt 134—135° ab. Die Substanz ist etwas lichtempfindlich. Sehr deutlich zeigt sie die Fichtenspahnreaction. Mit Eisessig, Phenanthrenchinon und Schwefelsäure erwärmt, giebt sie eine rothbraune Färbung.

0·15 gr. Substanz gaben 0·4025 gr. CO_2 und 0·085 gr. H_2O.
0·17 gr. „ „ 9·75 cm³ N bei T = 17° u. B = 728 mm

	Gefunden:	Ber. für $C_{13} H_{13} NO_2$:
C	72.22 %	72.55 %
H	6.21 „	6.02 „
N	6.51 „	6.37 „

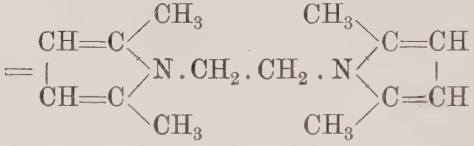
Die Alkalisalze der Säure sind leicht in Wasser löslich. Chlorbaryum und Chlorcalcium geben in einer verdünnten Lösung des Ammonsalzes nur schwache, flockige Niederschläge. Kupfer- und Nickelsalze erzeugen hellgrüne, dichte, flockige Fällungen. Das Kobaltsalz ist ein rosenrother, das Eisenoxydsalz ein röthlichgelber Niederschlag.

(1)-Aethylendi-(2,5)-Dimethylpyrrol.

$(C_4H_2(CH_3)_2N)_2C_2H_4$

Setzt man zu einem Gemisch von gleichen Theilen Acetonylaceton und absolutem Alkohol die berechnete Menge Aethylendiamin, so erwärmt sich die Flüssigkeit und erstarrt bald vollständig zu einer weissen Krystallmasse. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol ist der Körper analysenrein. Die Bildung desselben geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$C_2H_4(NH_2)_2 + 2\,CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3$$



$$+ 4\,H_2O.$$

Die Substanz krystallisirt in weissen, perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 125—126°, die bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimiren und sich im Wasserdampfstrom verflüchtigen. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Ligroïn. Mineralsäuren lösen dieselbe langsam in der Kälte, schneller beim Erwärmen unter Rothfärbung. Der Körper zeigt die Fichtenspahnreaction mit carminrother, die *Laubenheimer*'sche Reaction mit purpurrother Farbe. Mit Platinchlorid gibt derselbe ein gelbes Doppelsalz.

0·1365 gr. Substanz = 0·3885 gr. CO_2 und 0.1135 gr. H_2O.

	Gefunden:	Ber. für $C_{14}H_{20}N_2$:
C	77.62%	77.77%
H	9.16 „	9.26 „

(1)-Trimethylendi-(2,5)-Dimethylpyrrol.

$(C_4H_2(CH_3)_2N)_2C_3H_6$

Entsteht beim Erhitzen berechneter Mengen Trimethylendiamin und Acetonylaceton in concentrirter, alkoholischer Lösung im Einschmelzrohr auf 120°. Beim Eingiessen des Reactionsprodukts in heisse, verdünnte Essigsäure scheidet sich ein gelbes Pulver ab, das zur weiteren Reinigung aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wird. Ich erhielt so das Pyrrolderivat als krystallinischen, schwach gelbgefärbten, bei 76—77° schmelzenden Körper, der sich nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol und Aether löst. Auch concentrirte Mineralsäuren und Eisessig lösen

denselben unter Rothfärbung und bald eintretender Zersetzung. Platinchlorid fällt aus salzsaurer Lösung das Pyrrol in Form eines gelbgefärbten Doppelsalzes. Die Substanz zeigt die *Laubenheimer*- und Fichtenspahnreaction.

0·1675 gr. Substanz = 18·5 ^{cm3} N bei T = 20° und B = 732 ^{mm}

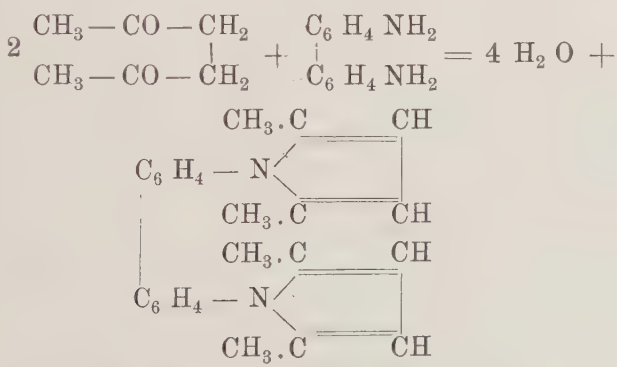
	Gefunden:	Ber. für $C_{15}H_{22}N_2$:
N	12.17 %	12.28 %

(l)-p-Diphenylendi-(2,5)-Dimethylpyrrol.

$$(C_4H_2(CH_3)_2N.)_2(C_6H_4)_2$$

bildet sich bei zwölfstündigem Stehen einer alkoholischen Lösung berechneter Mengen Benzidin und Acetonylaceton. Nach dem Verdunsten des Alkohols bei niederer Temperatur nimmt man den Rückstand in mit Alkohol versetztem Chloroform auf und concentrirt die Lösung bis zur beginnenden Krystallisation.

Die Umsetzungsgleichung ist folgende:

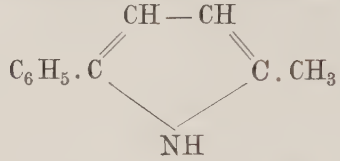


Die Verbindung wird so in farblosen Tafeln erhalten, die sich mässig leicht in Aether, Alkohol, Benzol und Ligroïn, leicht in Chloroform lösen. Sie ist sehr lichtempfindlich und zersetzt sich in Lösungen, namentlich beim Erwärmen, ziemlich rasch. Das Pyrrolderivat bräunt sich bei 130°, bei noch höherer Temperatur tritt vollständige Zersetzung ein. Es gibt die Fichtenspahn- und *Laubenheimer*'sche Reaction.

0·1448 gr. Substanz gaben 0·4502 gr. CO_2 und 0·0912 gr. H_2O

	Gefunden:	Ber. für $C_{24}H_{24}N_2$:
C	84.81 %	84.71 %
H	7.00 „	7.05 „

B. (2—5)-Phenylmethylpyrrol aus Phenacylaceton.



Die Substanz entsteht durch einstündiges Erhitzen von Phenacylaceton mit überschüssigem, alkoholischem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohre auf 150°. Nach dem Verjagen des alkoholischen Ammoniaks wird der Rückstand in Alkohol gelöst, längere Zeit mit Thierkohle gekocht und filtrirt. Aus dem Filtrat krystallisirt das Pyrrol in glänzenden Blättchen. Auch durch Destillation im Wasserdampfstrom kann das Rohprodukt gereinigt werden, doch nimmt diese Operation, der Schwerflüchtigkeit des Körpers wegen, ziemlich viel Zeit in Anspruch.

Die Ausbeute beträgt ungefähr 70% der Theorie. Das Phenylmethylpyrrol stellt stark glänzende, weisse Blätter dar, die sich am Lichte rasch roth färben. Es ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Chloroform, Eisessig, Benzol und Ligroïn. Die Verbindung sublimirt unter theilweiser Verkohlung in prächtigen, atlasglänzenden Blättern. Der Schmelzpunkt liegt bei 101°. Die Dämpfe färben einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn roth. Versetzt man das in Eisessig gelöste Pyrrolderivat mit einer Lösung von Isatin in Schwefelsäure und erhitzt, so färbt sich die Flüssigkeit purpurroth. In Wasser gegossen, scheidet sich der Farbstoff in dunkelvioletten Flocken ab.

Das Phenylmethylpyrrol löst sich in heisser, rauchender Salzsäure und kalter, conc. Schwefelsäure. Auf Zusatz von Wasser fällt es unverändert wieder aus. Vermischt man seine alkoholische Lösung mit einer gesättigten, alkoholischen Pikrinsäurelösung, so färbt sich die Mischung dunkelroth und bei langsamer Verdunstung scheidet sich das Pikrat in dunkelrothen Krystallschuppen ab. Dasselbe ist sehr unbeständig, es wird durch Wasser und auch bei längerem Liegen an der Luft in seine Componenten zerlegt.

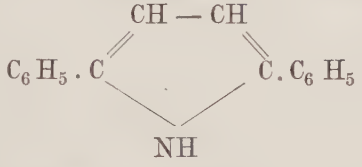
Trägt man in die ätherische oder benzolische Lösung des Pyrrols metallisches Kalium ein und erwärmt, so scheidet sich die Kaliumverbindung in weissen Flocken ab. Durch

Wasser und Säuren wird sie zerlegt, wobei sich das Pyrrolderivat unverändert ausscheidet.

I. 0·2151 gr. Substanz gaben 0·6598 gr. CO_5 und 0·1403 gr. H_2O
0·2025 „ „ „ 15·5$^{cm\,3}$ N bei T = 14° u. B = 729^{mm}
II. 0·1616 „ „ „ 0.5004 gr. CO_2 und 0·1074 gr. H_2O

	Gefunden: I.	II.	Berechnet für $C_{11}H_{11}N$:
C	83.66 %	84·32 %	84·08 %
H	7·24 „	7·38 „	7·00 „
N	8·63 „	—	8·92 „

C. (2—5)-Diphenylpyrrol aus Diphenacyl



Dieses Pyrrolderivat wurde, wie schon erwähnt, fast gleichzeitig mit mir von *Hollemann*[1]) aus Diphenacyl dargestellt. *Baumann*[2]) erhielt es durch Destillation von Pyrroldibenzoësäure über gebranntem Kalk.

Das Diphenylpyrrol entsteht beim Kochen des Diphenacyls mit Ammonacetat und Eisessig, oder durch Erhitzen des Diketons mit alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 150 - 160°. Die Ausbeute ist quantitativ. Die Substanz krystallisirt aus Eisessig oder verdünntem Alkohol in schönen, atlasglänzenden Blättern vom Schmelzpunkt 143°. Sie ist unzersetzt flüchtig und sublimirt in flachen Nadeln oder Blättchen.

Löst man eine kleine Menge des Pyrrols in conc. Schwefelsäure, so erhält man eine rothbraune Lösung. Bei stärkerem Erhitzen schlägt die Farbe in Rothviolett um, wobei gleichzeitig eine intensiv blaue Fluorescenz eintritt. Giesst man die Lösung in Wasser, so erhält man eine klare, roth bis violett gefärbte, schön blau fluorescirende Flüssigkeit. Dagegen konnte ich die

---

1) Ber. chem. Ges. XX., 3359.
2) Ber. chem. Ges. XX., 1486.

von *Baumann* (l. c.) angegebene blaue Färbung der Eisessiglösung nur in den Mutterlaugen des durch Verseifung des Esters dargestellten Pyrrols (s. u.) beobachten, während das aus dem Doppelketon bereitete Diphenylpyrrol die Färbung nicht zeigte. Demnach muss diese Farbenerscheinung auf einer geringen Verunreinigung beruhen.

0.178 gr. Substanz = 0.5685 gr. CO_2 und 0.099 gr. H_2O.
0.335 gr. „ = 19 ^{cm3} N bei T = 16° und B = 744 ^{mm}.

	Gefunden:	Ber. für $C_{16}H_{13}N$:
C	87.10 %	87.67 %
H	6.18 „	5.93 „
N	6.15 „	6.39 „

Ueber Darstellung des Diphenylpyrrols aus Diphenylpyrrolcarbonsäureäther s. u.

Das aus letzterem dargestellte Pyrrol gab bei der Analyse folgendes Resultat:

0.1925 gr. Substanz = 0.62 gr. CO_2 und 0.109 gr. H_2O.

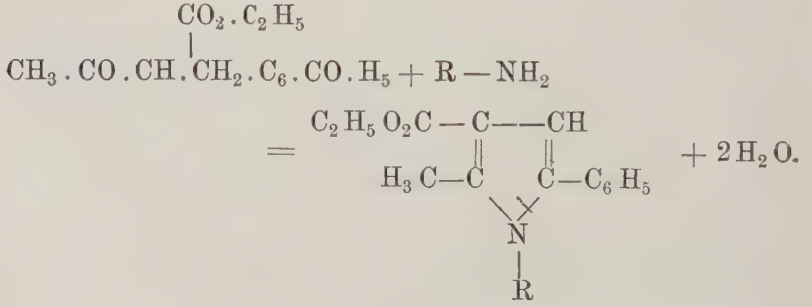
	Gefunden:
C	87.83 %
H	6.28 „

3. Pyrrolderivate aus γ-Diketoncarbonsäureäthern.

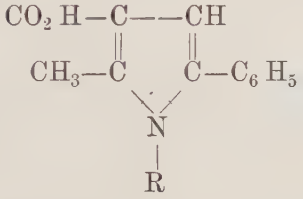
A. Pyrrole aus Phenacylacetessigäther.

Der Phenacylacetessigester geht bei Behandlung mit Ammoniak oder primären Aminbasen leicht in Pyrrolderivate über.

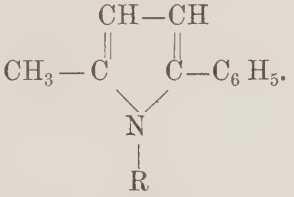
Der Process vollzieht sich nach folgender Gleichung:



Aus den Säureestern entstehen durch Verseifen die freien Pyrrolmonocarbonsäuren:

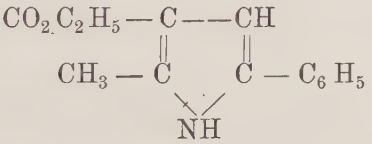


und aus diesen durch Erhitzen über ihren Schmelzpunkt, wobei Kohlensäure abgespalten wird, die entsprechenden Pyrrole:



Dieser Zerfall vollzieht sich indessen glatt nur bei den einfacher zusammengesetzten Pyrrolcarbonsäuren. Die Dipyrrolderivate und ähnliche complicirtere Pyrrolabkömmlinge erleiden beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt gewöhnlich totale Zersetzung unter Verkohlung.

(2.5)-Methylphenylpyrrol-(3)-carbonsäureäthylester,



Uebergiesst man Phenacylacetessigester mit überschüssigem, wässrigem Ammoniak, so scheidet sich nach etwa 24stündigem Stehen die neue Verbindung krystallinisch ab und wird von der ammoniakalischen Flüssigkeit, welche eine kleine Menge des durch theilweise Verseifung des Esters entstandenen Ammoniumsalzes der Methylphenylpyrrolcarbonsäure enthält, durch Filtration getrennt.

Der Ester scheidet sich, in Benzol gelöst, unter Zusatz von Ligroïn in kleinen, weissen Nadeln ab. Aus Alkohol krystallisirt er in hübschen, farblosen Täfelchen, welche bei 120° schmelzen.

0.483 gr. Substanz = $25^{cm\,3}$ N bei T = 20^0 und B = 740^{mm}

Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_{15}NO_2$:
N 5.88 %	6.11 %.

(2.5)-Methylphenylpyrrol-(3)-carbonsäure.

$C_4H(CH_3)(C_6H_5)(CO_2H)NH$

entsteht durch Verseifen des Esters mit überschüssigem, alkoholischem Kali, wobei sich das Kaliumsalz der Säure krystallinisch abscheidet. Dasselbe wird in Wasser gelöst. Auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure fällt die freie Säure in weissen Flocken ab.

Zur Reindarstellung löst man die Säure in Natriumcarbonat unter gelindem Erwärmen und filtirt von zurückgebliebenem Harze ab. Durch Umkrystallisiren der durch abermaliges Ausfällen mit verdünnter Schwefelsäure erhaltenen Säure aus Eisessig wird sie völlig rein in centimeterlangen, flachen, gelblichen Nadeln erhalten, welche, bei 175^0 partiell sich zersetzend, bei 190^0 schmelzen. Sie ist leicht löslich in Eisessig, Benzol und heissem Alkohol.

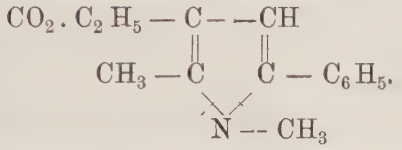
0.203 gr. Substanz = 0.535 gr. CO_2 und 0.1062 gr. H_2O
0.2597 gr. Substanz = $16^{cm\,3}$ N bei T = 17^0 u. B = 745^{mm}.

Gefunden:	Ber. für $C_{12}H_{11}NO_2$:
C 71.87 %	71.64 %
H 5.81 „	5.47 „
N 7.01 „	6.96 „

Es gelingt nicht, durch Erhitzen das entsprechende aus Phenacylaceton und Ammoniak dargestellte Methylphenylpyrrol (s. o.) zu erhalten; unter starker Verkohlung sublimirt ein geringer Theil der Säure in kleinen Blättchen. Sie verhält sich demnach vollkommen anders, wie die noch zu beschreibenden trisubstituirten Carbopyrrolsäuren.

Das Verhalten der Methylphenylpyrrolcarbonsäure steht übrigens in Einklang mit der Eigenschaft des Methylphenylpyrrols unter theilweiser Zersetzung zu sublimiren, ebenfalls zum Unterschied von den trisubstituirten Pyrrolen *Knorr's* (loc. cit.).

(1.2)-Dimethyl-(5)-phenylpyrrol-(3)-carbonsäureäther.

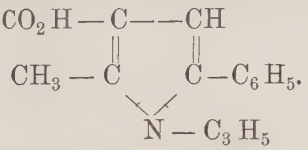


Eine concentrirte wässerige Methylaminlösung wirkt beim Zusammenbringen mit Phenacylacetessigester unter beträchtlicher Erwärmung auf denselben ein. Nach einigen Stunden scheidet sich eine öldurchtränkte, krystallinische Masse ab. Zur Entfernung des beigemengten Oels wird die rohe Verbindung mit wenig Aether gewaschen, wobei der neue Pyrrolcarbonsäureester in schwach gefärbten, kleinen Krystallen zurückbleibt. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol-Aether werden hübsche, völlig farblose Blättchen erhalten, welche bei 90° erweichen und bei 112° schmelzen. Die neue Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

0.1499 gr. Substanz = 0.4044 gr. CO_2 und 0.096 gr. H_2O
0.1922 „ „ = 9.8$^{cm\,3}$ N bei T = 19° und B = 746^{mm}.

	Gefunden:	Ber. für: $C_{15}H_{17}NO_2$:
C	73.65 %	74.07 %
H	7.14 „	7.00 „
N	5.72 „	5.76 „

(1)-Allyl-(2.5)-methylphenylpyrrol-((3)-carbonsäure.



Allylamin wird in geringem Ueberschuss mit der berechneten Menge Phenacylacetessigester und wenig absolutem Alkohol im geschlossenen Rohr eine Stunde auf 130° erhitzt. Nach dem Verjagen des überschüssigen Allylamins und Alkohols erhielt ich den Methylphenylallylpyrrolcarbonsäureester als dickflüssiges Oel, das nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Der Ester wurde daher in der schon angegebenen Weise verseift.

Bei der Zersetzung des Kaliumsalzes scheidet sich die Säure in körnig-krystallinischen Massen ab und krystallisirt aus ihrer

Lösung in Benzol in prächtig glänzenden, kurzen, an beiden Enden zugespitzten Prismen, die sich leicht in Aether, Alkohol, Benzol und Eisessig lösen und bei 158° schmelzen.

0.2849 gr. Substanz = 14.8^{cm3} N bei T = 18° und B = 742^{mm}.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{15}H_{15}NO_2$:
N	5.86 %	5·81 %

(1)-Allyl-(2-5)-methylphenylpyrrol.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix} > C_4H_2N - C_3H_5.$$

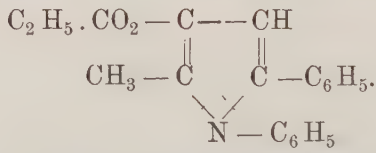
destillirt beim Erhitzen der entsprechenden Carbonsäure als farbloses, schön blau fluorescirendes Oel vom Siedepunkt 277—278° über und erstarrt nach kurzer Zeit zu grossen Blättern, die bei 52° schmelzen. Die Verbindung ist in Aether, Alkohol, Benzol, Ligroïn und Eisessig in jedem Verhältniss löslich und kann daraus nur äusserst schwierig krystallirt erhalten werden.

0·192 gr. Substanz = 0·5985 gr. CO_2 und 0·1302 gr. H_2O

0·194 gr. „ = 12·8^{cm3} N bei T = 22° und B = 740^{mm}.

	Gefunden:	Ber. für $C_{14}H_{15}N$:
C	85·00 %	85·28 %
H	7·55 „	7·61 „
N	7·21 „	7·11 „

(2)-Methyl-(1-5)diphenylpyrrol-(3)-carbonsäureäther.

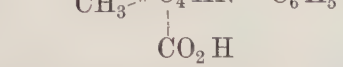


1.5 Theile Anilin werden, in Eisessig gelöst, mit 1 Theil Phenacylacetessigester kurze Zeit zum Kochen erhitzt. Nach mehrstündigem Stehen scheidet sich der neue Ester in Krystallen ab. Aus Benzol-Ligroïn krystallisirt er in kleinen, bei 100° schmelzenden Prismen, die sich in Eisessig und verdünntem Alkohol ziemlich schwer lösen.

0.2394 gr. Substanz = 9.7^{cm3} N bei T= 17° u. B = 744^{mm}.

	Gefunden:	Ber. für $C_{20}H_{19}NO_2$:
N	4.54 %	4.59 %

(2)-Methyl-(1,5)-diphenylpyrrol-(3)-carbonsäure.



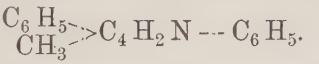
Diese Säure erhielt ich durch Verseifung ihres Esters und Zerlegung des Kaliumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure in Form weisser, krystallinischer Flocken.

Leicht löslich in Eisessig und Benzol, scheidet sich die Verbindung aus ihren Lösungen in kleinen, bei 226° schmelzenden Nadeln ab.

0.127 gr. Substanz = 0.3616 gr. CO_2 und 0.0648 gr. H_2O.
0.1993 gr. „ = 9.2 cm³ N bei T = 18° und B = 744 mm.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{15}NO_2$:
C	77.64 %	77.98 %
H	5.67 „	5.41 „
N	5.05 „	5.05 „

(2)-Methyl-(1,5)-diphenylpyrrol.



Methyldiphenylpyrrolcarbonsäure über 226° erhitzt, entwickelt lebhaft Kohlendioxyd unter Bildung des Pyrrols. Durch Destillation im Wasserdampfstrom, in welchem die Verbindung ziemlich schwer flüchtig ist, wurde dieselbe rein, in baumartig verästelten Krystallen erhalten, die sich sehr leicht in Benzol und Ligroïn lösen und daraus in grossen, farblosen Tafeln vom Schmelzpunkt 84° krystallisiren.

0.2315 gr. Substanz = 12.5 cm³ N bei T = 12° und B = 744 mm.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{15}N$:
N	6.26 %	6.01 %

(1)-o-Tolyl-(2,5)-phenylmethylpyrrol-(3)-carbonsäure.

Werden gleiche Moleküle Phenacylacetessigester und o-Toluidin in Eisessiglösung zum Kochen erhitzt und einige Stunden stehen gelassen, so scheidet sich beim Eingiessen des Reactions-

productes in Wasser ein dickes Oel ab, das nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

Da der Methylphenyl-o-tolylcarbopyrrolester im festen Zustande nicht zu existiren scheint, so wurde derselbe verseift und die Säure auf die schon mehrfach erwähnte Art abgeschieden. Sie ist ziemlich leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, Wasser ausgenommen, krystallisirt aus Alkohol in kleinen Prismen und schmilzt bei 199°.

0.2 gr. Substanz gaben 0.5719 gr. CO_2 und 0.1074 gr. H_2O.
0.2858 gr. „ „ 12.5 ^{cm3} N bei T = 20° und B = 740 ^{mm}.

Gefunden:	Berechnet für $C_{19}H_{17}NO_2$:
C 77.95 %	78.35 %
H 5.95 „	5.84 „
N 4.97 „	4.81 „

(l)-o-Tolyl-(2,5)-methylphenylpyrrol.

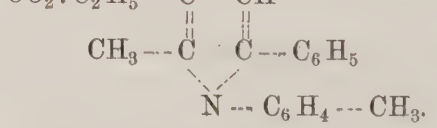
$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C_4H_2N\text{---}C_6H_4\text{---}CH_3,$$

entsteht, wenn die entsprechende Carbopyrrolsäure der trockenen Destillation unterworfen wird. Es destillirt bei 325—328° als schwach gelb gefärbtes, fluorescirendes Oel über, das nach längerem Stehen blätterig erstarrt. Die Substanz schmilzt bei 44°, ist in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn sehr leicht löslich und kann daraus nur schwierig in Krystallen erhalten werden.

0.24 gr. Substanz = 12.3 ^{cm3} N bei T = 24° und B = 744 ^{mm}.

Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{17}N$:
N 5.62 %	5.67 %

(l)-p-Tolyl-(2,5)-methylphenyl-(3)-carbonsäureäther.



Berechnete Mengen Phenacylacetessigester und p-Toluidin werden in Eisessig gelöst und kurze Zeit zum Kochen erhitzt. Nach etwa eintägigem Stehen scheidet sich der Pyrrolester in grossen, blätterigen Krystallen aus. Er krystallisirt in zuge-

spitzten Säulen (aus Benzol-Ligroïn), oder in Blättern (aus Eisessig) und schmilzt bei 115°.

0.2388 gr. Substanz = 9.7^{cm3} N bei T = 19° und B = 743^{mm}.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{21}H_{21}NO_2$:
N	4.56 %	4.39 %

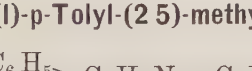
(1)-p-Tolyl-(2,5)-methylphenylpyrrol-(3)-carbonsäure.

Diese Säure, aus ihrem Ester durch Verseifung erhalten, ist in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig leicht löslich und krystallisirt aus letzterem Lösungsmittel in der Benzoësäure ähnlichen Blättchen vom Schmelzpunkt 227°.

0.2715 gr. Substanz gaben 0.7819 gr. CO_2 und 0.1438 gr. H_2O.
0.1522 gr. „ „ 6.8^{cm3} N bei T = 24° und B = ^{mm} 739.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{19}H_{17}NO_2$:
C	78.52 %	78.35 %
H	5.89 „	5.84 „
N	4.86 „	4.81 „

(1)-p-Tolyl-(2 5)-methylphenylpyrrol

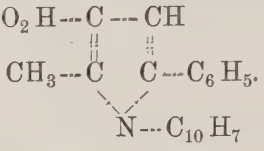


erhielt ich durch Erhitzen der betreffenden Pyrrolcarbonsäure als zähes Oel, dessen Siedepunkt über 350° liegt. Es erstarrt nach kurzer Zeit und schiesst aus vordünntem Alkohol in feinen, concentrisch gruppirten Nadeln an. In Ligroïn und Benzol ist die Verbindung leicht löslich und krystallisirt aus ersterem in hübschen Tafeln, deren Schmelzpunkt bei 91° liegt.

0·2026 gr. Substanz = 10·3^{cm3} N bei T = 19° und B = 742^{mm}.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{17}N$:
N	5.68 %	5.67 %.

(l)-α-Naphtyl-(2,5)-methylphenylpyrrol-(3)-carbonsäure.



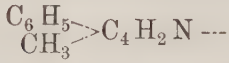
Zur Darstellung dieser Verbindung werden berechnete Mengen von Phenacylacetessigester und α-Naphtylamin im geschlossenen Rohr auf 130° erhitzt. Das ölige Reactionsproduct, welches hauptsächlich aus Methylphenyl-α-naphtylcarbonsäureester besteht, wird, da es nicht zum Krystallisiren zu bringen war, direct mit alkoholischem Kali verseift, in Wasser gegossen und von unverändertem Naphtylamin durch Filtration getrennt. Aus der Kaliumsalzlösung wird die Säure durch verdünnte Schwefelsäure abgeschieden.

Die Substanz ist in Alkohol, Benzol und Eisessig leicht löslich, krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei 244°.

0.101 gr. Substanz gaben 0.2975 gr. CO_2 und 0.0509 gr. H_2O.
0.1338 gr. „ „ „ „ 5.3^{cm3} N bei T = 23° und B = 744^{mm}.

	Gefunden:	Ber. für $C_{22}H_{17}NO_2$:
C	80.30 %	80.73 %
H	5.54 „	5.20 „
N	4.33 „	4.28 „

(l)-α-Naphtyl-(2,5)-methylphenylpyrrol

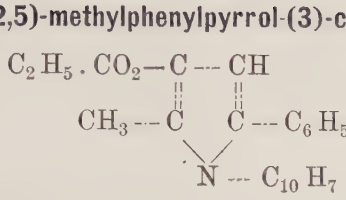


entsteht beim Erhitzen der Methylphenyl-α-naphtylcarbopyrrolsäure als dickflüssiges Oel, das über 360° siedet und in Benzol, Ligroïn und Alkohol sehr leicht löslich ist. Es krystallisirt in Blättchen und schmilzt bei 74°.

0.224 gr. Substanz = 9.8^{cm3} N bei T = 20° und B = 746^{mm}.

	Gefunden:	Ber. für $C_{21}H_{17}N$:
N	4.91 %	4.95 %

(1)-β-Naphtyl-(2,5)-methylphenylpyrrol-(3)-carbonsäureäther

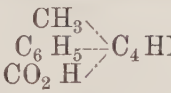


5 g β-Naphtylamin werden in überschüssigem Eisessig gelöst, zu dieser Lösung 10 gr. Phenacylacetsssigester zugegeben und einige Minuten zum Kochen erwärmt. Nach zweistündigem Stehen scheidet sich eine reichliche Menge von Krystallen aus, die nach dem Auswaschen mit verdünnter Essigsäure durch Umkrystallisiren aus Alkohol, in welchem sie mässig löslich sind, gereinigt werden. Ich erhielt so den Ester in hübschen, glitzernden Blättchen, die sich fettig anfühlen und bei 115° schmelzen.

0.165 gr. Substanz gaben 0.4895 gr. CO_2 und 0.09 gr. H_2O.
0.4095 gr. „ „ „ „ 14.5^{cm3} N bei T = 22° und B = 741^{mm}.

	Gefunden:	Ber. für $C_{24}H_{21}NO_2$:
C	80.91 %	81.12 %
H	6.06 „	5.91 „
N	3.91 „	3.94 „

(1)-β-Naphtyl-(2,5)-methylphenylpyrrol-(3)-carbonsäure



Diese Säure wird wie die übrigen bereits erwähnten Pyrrolcarbonsäuren durch Verseifung ihres Esters mit alkoholischem Kali erhalten. Die Verseifung vollzieht sich nur langsam, wobei sich das Kaliumsalz als voluminöse, aus mikroskopischen Nädelchen bestehende Masse ausscheidet, die auch in Wasser ziemlich schwer löslich ist. Die Säure ist löslich in Alkohol und Eisessig und krystallisirt in kleinen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 249°.

0.3034 gr. Substanz gaben 11.5^{cm3} N bei T = 22° und B = 740^{mm}.

	Gefunden:	Ber. für $C_{22}H_{17}NO_2$:
N	4.18 %	4.28 %

(1)-β-Napht 1-(2,5)-methylphenylpyrrol

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C_4H_2N\text{---}C_{10}H_7,$$

bildet sich beim Erhitzen der eben erwähnten Säure über ihren Schmelzpunkt, bis die Kohlensäureentwickelung beendet ist. In Alkohol, Benzol und Ligroïn leicht löslich, scheidet es sich daraus in feinen, weissen, concentrisch gruppirten Nädelchen aus, deren Schmelzpunkt bei 52° liegt.

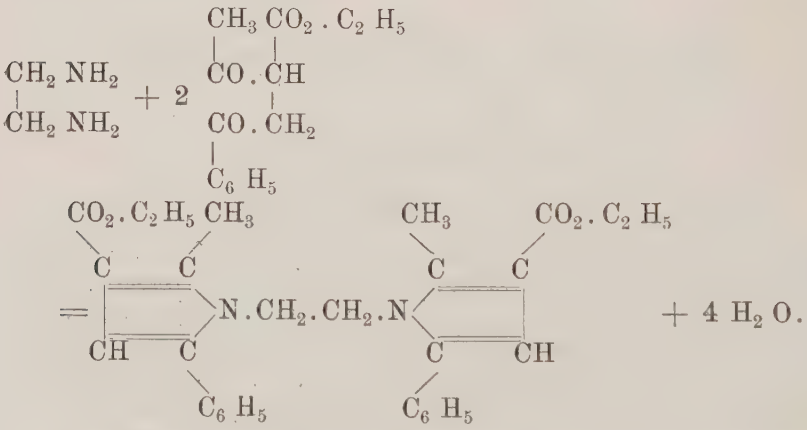
0.102 gr. Substanz = 4.5^{cm3} N bei T = 22° und B = 744^{mm}.

	Gefunden:	Ber. für $C_{21}H_{17}N$:
N	4.89 %	4.95 %

(1)-Aethylendi-(2,5)-methylphenylpyrrol-(3)-carbonsäureäther.

$$(C_4H(CH_3)(C_6H_5)(CO_2 . C_2H_5)N.)_2C_2H_4.$$

Mischt man Aethylendiamin mit Phenacylacetessigester, so findet eine heftige Reaction statt und die Masse verharzt zum grossen Theil. Es wurde daher unter Eiskühlung der Ester mit Aethylendiamin überschichtet, so dass die Flüssigkeiten sich nur allmählich mischen konnten. Nach längerem Stehen erstarrt die Masse krystallinisch. Das Reaktionsprodukt wurde hierauf aus Essigsäure umkrystallisirt.



Der Ester krystallisirt in prachtvoll schillernden Blättchen vom Schmelzpunkt 197°. Er destillirt bei höherem Erhitzen als hellgelbes, krystallinisch erstarrendes Oel. Die Substanz ist etwas lichtempfindlich. Sie löst sich leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, dagegen nicht in Wasser und Ligroïn.

Auch in Salzsäure löst sie sich nicht, wohl aber in concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure, aus welch letzterem Lösungsmittel sie durch Wasser unverändert ausgefällt wird.

Wohl in Folge ihrer Unlöslichkeit in Salzsäure zeigt die Substanz die Fichtenspahnreaktion nicht; die *Laubenheimer*'sche Reaction tritt ein.

0.142 gr. Substanz = 0.3861 gr. CO_2 und 0.0835 gr. H_2C.

	Gefunden:	Ber. für $C_{30}H_{32}O_4N_2$:
C	74.34 %	74.34 %
H	6.54 „	6.61 „

(1)-Aethylendi-(2,5)-methylphenylpyrrol-(3)-carbonsäure.

$(C_4H(CH_3)(C_6H_5)(CO_2H)N.)_2C_2H_4$.

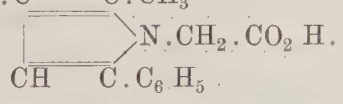
Der vorstehend beschriebene Ester wird mit überschüssigem, alkoholischem Kali eine Stunde erhitzt. Nach dem Erkalten scheidet sich das in Alkohol mässig lösliche Kalisalz in langen Nadeln ab. Durch Zersetzung des Salzes mit verdünnter Schwefelsäure erhielt ich die neue Säure in weissen Flocken, die aus absolutem Alkohol umkrystallisirt wurden. Die Verbindung schmilzt bei 181°, höher erhitzt tritt Kohlensäureabspaltung ein, indem die Säure in das freie Pyrrol $C_2H_4[.NC_4H_2(CH_3)(C_6H_5)]_2$ übergeht, das nicht untersucht wurde.

In den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln ist die Pyrrolsäure unlöslich, in Alkohol, Eisessig und concentrirter Salzsäure schwer löslich.

0.13 gr. Substanz = 7.5 ^{cm3} N bei T = 18° und B = 741 ^{mm}.

	Gefunden:	Ber. für $C_{26}H_{24}O_4N_2$:
N	6.49 %	6.54 %

(1)-Essigsäure-(2,5)-methylphenylpyrrol-(3)-carbonsäureäther.



Phenacylacetessigester und Amidoessigsäure, in wenig Eisessig gelöst, geben nach zweitägem Stehen den entsprechenden Pyrrolcarbonsäureester.

Derselbe scheidet sich beim Verdünnen der Eisessiglösung mit Wasser in Flocken ab, die zur Reinigung in Ammoniak gelöst werden. Die Lösung wird durch Ausschütteln mit Aether von Harz befreit und dann aus dem Ammonsalz die Estersäure durch verdünnte Schwefelsäure wieder abgeschieden

Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Essigsäure ist die Verbindung rein. Sie stellt feine, weisse, bei 131° schmelzende Nadeln dar, die sich wenig in Wasser, leicht in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig, ätzendem und kohlensaurem Alkali lösen. In Mineralsäuren löst sich die Säure erst beim Erwärmen unter Rothfärbung.

Sie gibt die Fichtenspahn- und *Laubenheimer*'sche Reaction in ausgezeichneter Weise.

0.1905 gr. Substanz = 0.4665 gr. CO_2 und 0.1055 gr. H_2O.

Gefunden:	Ber. für $C_{16}H_{17}O_4N$:
C 66.78 %	66.89 %
H 6.15 „	5.92 „

Silbernitrat erzeugt in der wässerigen Lösung des Ammonsalzes der Säure einen weissen, käsigen Niederschlag des Silbersalzes. Die Kupferverbindung ist hellgrün, Blei- und Quecksilberlösungen geben dickflockige, weisse Niederschläge, die Salze der Erdalkalien verursachen nur schwache Trübungen, Mangan- und Zinksalze geben weisse, Cobaltchlorid blaue und Eisenchlorid gelbe Fällungen.

(1)-Essigsäure-(2,5)-methylphenylpyrrol-(3)-carbonsäure.

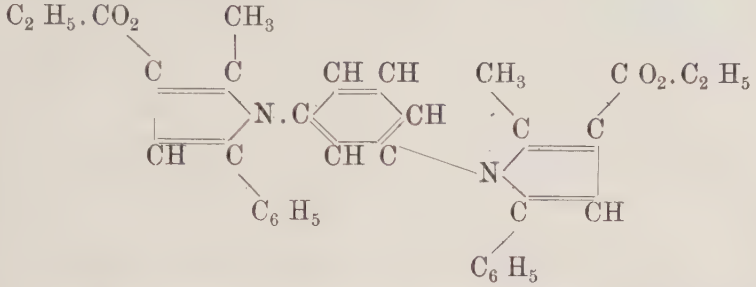
$$CO_2H.CH_2.NC_4H.CH_3.C_6H_5.CO_2H,$$

entsteht aus ihrem Ester durch halbstündiges Kochen mit alkoholischem Kali. Die aus der alkalischen Lösung abgeschiedene Säure krystallisirt man aus Alkohol um. Weisse, kleine Nadeln, wenig löslich in Wasser, Chloroform, Ligroïn und Benzol, leicht löslich in Alkohol und Aether. Die Säure schmilzt bei 152° unter Kohlensäureabspaltung. Sie zeigt die Fichtenspahnreaction erst nach längerem Erhitzen mit Salzsäure, die *Laubenheimer*'sche Reaction tritt sogleich ein.

0.1928 gr. Substanz = 10 cm³ N bei T = 22° und B = 744 mm.

Gefunden:	Ber. für $C_{14}H_{13}NO_4$:
N 5.70 %	5.40 %.

(1)-m-Phenylendi-(2,5)-methylphenylpyrrol-(3)-carbonsäureäther.



m-Phenylendiamin und Phenacylacetessigester in berechneten Mengen in Eisessig gelöst, vereinigen sich bei längerem Stehen unter Wasserabspaltung zu dem entsprechenden Pyrrolcarbonsäureester, welcher sich aus der Eisessiglösung in feinen, bei 185° schmelzenden, weissen Nadeln absetzt. Er ist leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, Wasser ausgenommen. Auch von concentrirter Salzsäure wird er nicht aufgenommen, wohl aber von Schwefelsäure. Der Körper zeigt nur die *Laubenheimer*'sche Reaction, nicht aber die Fichtenspahnreaction.

0.272 gr. Substanz gaben 13 ^{cm3} N bei 17° und B = 742 ^{mm}.

Gefunden:	Ber. für $C_{34}H_{32}O_4N_2$:
N 5.41 $_0/^0$	5.26 $^0/_0$.

(1)-p-Diphenylendi-(2,5)-methylphenylpyrrol-(3)-carbonsäureäther.

$$C_6H_4.N:C_4H(CH_3)(C_6H_5)(CO_2.C_2H_5)$$
$$|$$
$$C_6H_4.N:C_4H(CH_3)(C_6H_5)(CO_2.C_2H_5)$$

entsteht aus Benzidin und Phenacylacetessigester unter denselben Versuchsbedingungen, wie die vorstehend beschriebene Pyrrolverbindung. Der Ester krystallisirt in haarförmigen, gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 178—179°, die sich leicht in Aether, Benzol, Ligroïn, Chloroform, etwas schwieriger in Alkohol und Eisessig lösen. Schwefelsäure löst die Substanz in der Kälte unzersetzt, von concentrirter Salzsäure wird sie nicht angegriffen und zeigt daher auch keine Fichtenspahnreaction.

0. 198 gr. Substanz = 8.5 ^{cm3} N bei T = 19° und B = 741 ^{mm}.

Gefunden:	Ber. für $C_{40}H_{36}O_4N_2$:
N 4.76 $^0/_0$	4.60 $^0/_0$.

Durch Verseifen des Esters mit alkoholischem Kali erhält man das Kalisalz als krystallinische Masse, die leicht verharzt. Es gelang nicht, aus dem Salze die freie Dicarbonsäure in reinem, krystallisirtem Zustande zu isoliren.

(1)-m-Benzoësäure-(2,5)-methylphenylpyrrol-(3)-carbonsäureäther.

$$C_4H(CH_3)(C_6H_5)(CO_2C_2H_5)N.C_6H_4.CO_2H.$$

Diese Verbindung krystallisirt aus der Lösung eines Gemisches berechneter Mengen m-Amidobenzoësäure und Phenacylacetessigester in Eisessig nach mehrtägigem Stehen. Zur weiteren Reinigung dieses Körpers wurde nach der für die Pyrrolverbindung aus Amidoessigsäure angegebenen Art verfahren. Der neue Ester krystallisirt aus verdünnter Essigsäure in gelben, feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 160°, die sich in Aether, Alkohol, Eisessig, Benzol und Ligroïn lösen und sowohl die *Laubenheimer*'sche als auch die Fichtenspahnreaction geben.

0.2045 Substanz = 0.5398 gr. CO_2 und 0.1005 gr. H_2O.

Gefunden:		Ber. für $C_{21}H_{19}O_4N$:
C	71.98%	72.20%
H	5.46 „	5.44 „

Das Ammoniaksalz der Estersäure ist in Wasser mässig löslich und krystallisirt daraus in schillernden Blättchen.

Die wässerige Lösung dieses Salzes gibt auf Zusatz eines Baryum-, Strontium-, Calcium- oder Magnesiumsalzes eine weisse, körnige Fällung, Quecksilber- und Bleisalze erzeugen dichte, weisse Niederschläge, Kupfersalze eine grüne, Cobaltsalz eine violettrothe Fällung. Jene von Zink- und Mangansalzen sind gelatinös und weiss gefärbt.

(1)-m-Benzoësäure-(2,5)-methylphenylpyrrol-(3)-carbonsäure.

$$C_4H(CH_3)(C_6H_5)(CO_2H)N.C_6H_4.CO_2H.$$

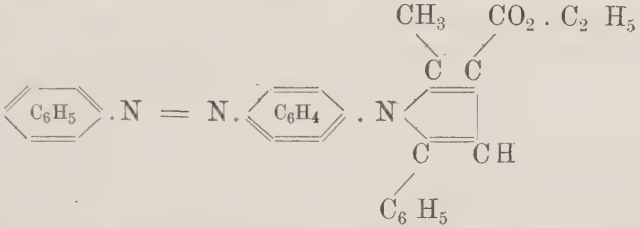
Kocht man die Estersäure eine halbe Stunde lang mit alkoholischem Kali, so geht sie in das Kalisalz der betreffenden Dicarbonsäure über. Aus der wässerigen Lösung des Salzes fällt die Säure auf Zusatz von Mineralsäuren in weissen Flocken, die man am besten aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Ich erhielt so farblose, zu Drusen gruppirte, bei 210° schmelzende

Nadeln, die sich bei stärkerem Erhitzen unter Kohlensäureentwickelung zersetzen. Die Säure ist, Wasser ausgenommen, leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Sie gibt die *Laubenheimer*'sche Reaction.

0.528 gr. Substanz gaben 10^{cm3} N bei $T = 18^0$ und $B = 749$

	Gefunden:	Ber. für $C_{19}H_{15}NO_4$:
N	4.36 %	4.36 %

(1)-Azobenzol-(2,5)-methylphenylpyrrol-(3)-carbonsäureäther.



Amidoazobenzol und Phenacylacetessigester geben, in wenig Eisessig gelöst, nach zweitägigem Stehen im Vacum über Kalk die Pyrrolverbindung in prächtigen, wohlausgebildeten Krystallen von tiefrother Farbe, die man zweckmässig aus Alkohol umkrystallisirt. Der Körper schmilzt bei 123°, zeigt also genau den Schmelzpunkt des Amidoazobenzols. Er ist in Alkohol, Aether und Eisessig schwer, in Benzol und Ligroïn leicht löslich, wird von concentrirter Salzsäure nicht angegriffen und gibt nur die *Laubenheimer*'sche Farbenreaction.

0.238 gr. Substanz gaben 22.5^{cm3} N bei $T = 20^0$ und $B = 744^{mm}$.

	Gefunden:	Ber. für $C_{26}H_{27}O_2N_3$:
N	10.58 %	10.27 %

(1)-Azobenzol-(2,5)-methylphenylpyrrol-(3)-carbonsäure.

$$C_6H_5 . N_2 . C_6H_4 . N . C_4H . (CH_3)(C_6H_5)(CO_2H)$$

Kocht man den Ester mit alkoholischem Kali einige Zeit und lässt erkalten, so scheidet sich das Kalisalz der Säure in schönen, orangegelb gefärbten, in Alkohol und Wasser ziemlich schwer löslichen Blättern ab.

Durch Zersetzen des Salzes mit heissem Eisessig und langsames Verdunsten der Lösung gewinnt man die freie Säure in

grossen, rothen Krystallen vom Schmelzpunkt 195°, die darüber erhitzt Kohlensäure abspalten. Die Säure ist in Aether, Alkohol und Benzol leicht löslich, schwer dagegen in Ligroïn und Eisessig, unlöslich in Wasser und concentrirter Salzsäure. Sie zeigt ebenfalls nur die *Laubenheimer*'sche Farbenreaction.

0.19 gr. Substanz = 0.486 gr. CO_2 und 0.1095 gr. H_2O.

	Gefunden:	Ber. für $C_{24}H_{19}O_2N_3$:
C	69.72 %	69.90 %
H	6.40 „	6.14 „

Aus den vorstehend beschriebenen Versuchen geht die grosse Reaktionsfähigkeit des Phenacylacetessigesters gegen Ammoniak und eine Reihe die Amidogruppe enthaltender organischer Verbindungen deutlich hervor.

Ammoniak und die stark basischen primären Amine mit einer Amidogruppe geben in leichter und glatter Weise mit Phenacylacetessigester Pyrrolderivate, welche die für Pyrrole characteristischen Farbenreactionen, die sog. Fichtenspahn- und *Laubenheimer*'sche Reaction, in ausgezeichneter Weise zeigen.

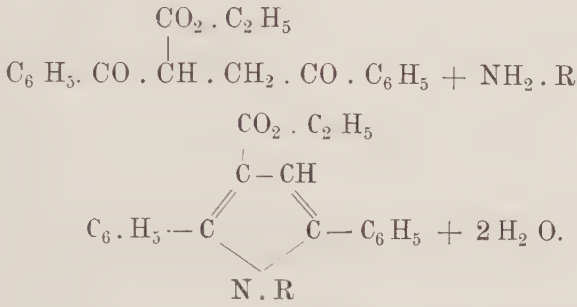
Die Diamine reagiren nicht so glatt, wie die oben genannten Basen. Bei der Pyrrolbildung tritt leicht Verharzung ein. Die Pyrrolkörper dieser Klasse, einmal rein dargestellt, sind ziemlich beständig und kaum lichtempfindlich. Von Säuren werden sie weniger leicht zersetzt und geben in Folge dessen nicht alle die Fichtenspahnreaction, während sie die *Laubenheimer*'sche Farbenreaction sämmtliche zeigen. Durch Alkalien werden sie zu Säuren verseift, welche beim Erhitzen unter Abspaltung von Kohlensäure grösstentheils verkohlen.

Aehnlich verhalten sich gewisse Amidosäuren und das Amidoazobenzol.

Dagegen fehlt den Säureamiden, den Amidosulfosäuren, Nitraminen u. s. w. die Fähigkeit Pyrrole zu bilden vollständig. Harnstoff, Oxamid, Benzamid, Sulfanilsäure und o-Nitranilin liessen den Phenacylacetessigester gänzlich unverändert. Der Pyrrolbildung sind demnach nur Amidoverbindungen von stark basischem Charakter fähig.

B. Pyrrole aus Phenacylbenzoylessigäther.

Der Prozess der Pyrrolbildung bei Einwirkung von Ammoniak oder Amidoverbindungen auf den Diketoncarbonsäureäther lässt sich durch die nachstehende, allgemeine Gleichung ausdrücken:



Die Pyrrolcarbonsäureäther können durch Verseifung in die freien Pyrrolcarbonsäuren und diese durch Kohlensäureabspaltung in Pyrrole übergeführt werden.

(2-5)-Diphenylpyrrol-(3)-carbonsäureäther.

$(C_6H_5)_2 . C_4H(CO_2 . C_2H_5) . NH.$

entsteht in nahezu quantitativer Ausbeute bei 2—3 stündigem Kochen des Phenacylbenzoylessigesters mit überschüssigem Ammonacetat und Eisessig. Der neue Ester wird durch Eingiessen in Wasser in krystallinischen Flocken gefällt und durch Umkrystallisiren aus Essigsäure in schönen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 159° erhalten, die in kleinen Mengen unzersetzt destilliren. Der Körper ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroïn, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig.

Löst man eine kleine Menge des Esters in concentrirter Schwefelsäure und erwärmt, so färbt sich die Flüssigkeit erst rothbraun, bei stärkerem Erhitzen schlägt die Farbe in rothviolett um mit prächtig blauer Fluorescenz. Beim Eingiessen in Wasser entsteht eine klare, violette Flüssigkeit mit intensiv blauer Fluorescenz.

Diese Farbenreaktion ist somit identisch mit der des Diphenylpyrrols. (s. o.)

0.1825 gr. Substanz gaben 0.521 gr. CO_2 und 0.0975 gr. H_2O
0.196 gr. Substanz gaben 8.5^{cm^3} N bei $T = 25^0$ u. $B = 740^{mm}$.

Gefunden:		Ber. für $C_{19}H_{17}NO_2$:
C	77.85 %	78.35 %
H	5.93 „	5.84 „
N	4.70 „	4.81 „

Lässt man alkoholisches Ammoniak auf den Diketonester einwirken, so entsteht nicht, wie erwartet wurde, der eben beschriebene Pyrrolester, sondern das leicht dissociirbare Amid der

(2-5)-Diphenylpyrrol-(3)-carbonsäure.

$(C_6H_5)_2 . C_4H(CO_2H)_2NH.$

Zu diesem Zwecke übergiesst man den feingepulverten Phenacylbenzoylessigester mit alkoholischem Ammoniak im Ueberschusse und lässt die Mischung einige Tage bei Zimmertemperatur stehen. Der Ester löst sich anfangs klar auf, bald beginnt aber die Ausscheidung des Amids in gelben Nadeln, die schon durch Wasser in Ammoniak und die freie Säure zerlegt werden.

Ich versuchte auch durch Verseifung des Pyrrolcarbonsäureäthers mit alkoholischem Kali nach der gewöhnlichen Methode zur Säure zu gelangen. Hierbei zeigte der Ester jedoch ein ganz ungewöhnliches Verhalten, indem er direkt in Alkohol, Kaliumcarbonat und das schon erwähnte Diphenylpyrrol (s. o.) zerlegt wird.

Löst man dagegen Diphenylpyrrolcarbonsäure in Aetzkali auf, so erhält man ein beständiges Kalisalz, das beim Kochen der wässerigen Lösung nicht gespalten wird. Säuert man diese Lösung an, so fällt die Säure unverändert aus.

Auch beim Erhitzen erwies sich die Säure recht beständg. Sie schmilzt unzersetzt bei 216°, erhitzt man höher, so sublimirt sie unter starker Verkohlung, verhält sich also in diesem Punkte wie die schon beschriebene Phenylmethylpyrrolcarbonsäure (s. o.). Eine Spaltung in Kohlensäure und Diphenylpyrrol gelingt nur durch Erhitzen mit Kalk, wobei aber auch der grösste Theil der Säure totale Zersetzung erleidet.

Die Diphenylpyrrolcarbonsäure ist schwer löslich in heissem Alkohol, Aether und Benzol, leichter in siedendem Eisessig, aus welchem sie in gelben, glänzenden Nadeln oder Prismen krystallisirt. Sie ist gegen Mineralsäuren sehr beständig. Aus diesem Grunde zeigt auch weder die Säure noch ihr Ester die für die meisten Pyrrolderivate charakteristische Fichtenspahnreaktion.

Die Ausbeute beträgt ungefähr 30 % der theoretischen Menge.
0.1535 gr. Substanz gaben 0.439 gr. CO_2 und 0.08 gr. H_2O
0.2135 gr. „ „ 10 cm³ N bei T = 17° u. B = 736 mm.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{13}NO_2$:
C	77.99 %	77.56 %
H	5.79 „	5.32 „
N	5.21 „	5.32 „

(1-2-5-)-Triphenylpyrrol-(3)-carbonsäureäther.

$(C_6H_5)_2 . C_4HN . C_6H_5 . (CO_2C_2H_5)$.

Diese Verbindung wurde durch halbstündiges Kochen des Phenacylbenzoylessigesters mit Anilin und Eisessig erhalten. Nach dem Erkalten erstarrt die Masse krystallinisch. Durch Umkrystallisiren aus Eisessig bekam ich den Ester in feinen, schwach gelb gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkt 169—170°, die sich in den meisten üblichen, organischen Lösungsmitteln ziemlich schwer lösen. Die Ausbeute ist quantitativ.

0.29 gr. Substanz gaben 10.5 cm³ N bei T = 20° und B = 740 mm.

	Gefunden:	Berechn. für $C_{25}H_{21}NO_2$
N	4.03 %	3.81 %

(1-2-5)-Triphenylpyrrol-(3)-carbonsäure.

$C_4H(C_6H_5)_2(CO_2H)N . C_6H_5$

Die Verseifung des Esters vollzieht sich nur schwierig. Man muss mehrere Stunden mit alkoholischem Kali am Rückflusskühler erhitzen, wobei sich das Kaliumsalz als weisse, krystallinische Masse ausscheidet.

Nach beendigter Verseifung wird das Reactionsproduct durch viel kochendes Wasser in Lösung gebracht. Auf Zusatz von Mineralsäuren fällt die neue Verbindung in weissen, krystallinischen Flocken aus, die zweckmässig aus Eisessig umkrystallisirt werden. Die Säure ist ziemlich schwer löslich in den meisten organischen Lösungmitteln und sublimirt fast unzersetzt. Aus Eisessig krystallisirt sie in weissen, zu Kügelchen vereinigten Nadeln, die bei 273° schmelzen. Ester und Säure geben in Folge ihrer grossen Beständigkeit die Fichtenspahnreaction nicht. Durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure erhält man rothbraune Lösungen.

0.1965 gr. Substanz gaben = 0.584 gr. CO_2 und 0.0915 gr. H_2O.

Gefunden:	Ber. für $C_{23}H_{17}NO_2$:
C 81·05%	81·41%
H 5·17 „	5·01 „

(1-2-5)-Triphenylpyrrol.

$C_4H_2(C_6H_5)_2N \cdot C_6H_5$.

Während die meisten aus Phenacylacetessigester dargestellten, dreifach substituirten Pyrrolcarbonsäuren, sowie die von *L. Knorr* aus Diacetbernsteinsäureäther erhaltenen Pyrroldicarbonsäuren (l. c.) beim Erhitzen in Kohlensäure und die freien Pyrrole zerfallen, sublimiren die Triphenylpyrrolcarbonsäure und die übrigen noch zu beschreibenden Säuren unzersetzt.

Ein ähnliches Verhalten zeigen auch die von *Baumann* (l. c.) dargestellten Pyrroldibenzoësäuren.

Die freien Pyrrole können ansnahmslos nur durch Destillation der Säuren über stark erhitzten Kalk dargestellt werden. Ich nahm die Operation in einseitig geschlossenen Röhren, die auf einem Verbrennungsofen vorsichtig erhitzt wurden, vor.

Das krystallinisch erstarrende Destillat wird in heissem Eisessig gelöst. Nach dem Erkalten schiesst das Triphenylpyrrol aus seiner Lösung in feinen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 228—229° an, die sich schwer in Aether, Alkohol, Benzol und Eisessig, leichter in Chloroform lösen. In der ersten Mutterlauge vom auskrystallisirten Pyrrol ist ein leichter löslicher Körper in nicht unbeträchtlicher Quantität vorhanden, der auf Zusatz von Wasser in bläulich gefärbten, krystallinischen Flocken ausfällt.

Krystallisirt man denselben aus Essigsäure um, so erhält man fast farblose, flache Nadeln oder Blättchen, die dem Diphenylpyrrol gleichen und nahezu denselben Schmelzpunkt 140—142° zeigen. Der Körper besitzt jedoch der Analyse zufolge dieselbe procentische Zusammensetzung wie das Triphenylpyrrol. Möglicherweise liegt in diesem Körper ein isomeres bei der Destillation der Säure über Kalk durch Umlagerung entstandenes Pyrrolderivat vor?

I. 0.096 gr. Substanz = 0.316 gr. CO_2 u. 0.052 gr. H_2O.
II. 0.179 „ „ = 0.585 „ CO_2 u. 0.0905 „ H_2O.

	Gefunden: I. Triphenylpyrrol	II. Isomerer Körper	Ber. für $C_{22}H_{17}N$:
C	89.77%	89.13%	81.49%
H	6.02 „	5.62 „	5.76 „

(1)-o-Tolyl-(2-5)-diphenylpyrrol-(3)-carbonsäureäther.

$C_4H(C_6H_5)_2(CO_2 . C_2H_5)N . C_6H_4 . CH_3$

ensteht bei mehrstündigem Kochen von Phenacylbenzoylessigäther mit o-Toluidin in Eisessiglösung. Nach längerem Stehen der dunkel gefärbten Lösung scheidet sich der neue Ester in langen, gelblich gefärbten Nadeln aus, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurden.

Weisse Nadeln, leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol, die bei 134—135° schmelzen.

0.4035 gr. Substanz gaben 1.2082 gr. Kohlensäure und 0.2191 gr. Wasser.

	Gefunden:	Ber. für $C_{26}H_{23}NO_2$:
C	81.66%	89.89%
N	6.03 „	6.03 „

(1)-o-Tolyl-(2,5)-diphenylpyrrol-(3)-carbonsäure.

$C_4H(C_6H_5)_2(CO_2H)N . C_6H_4 . CH_3$.

Die Verseifung des Esters geschah durch überschüssiges alkoholisches Kali. Es wurde kurze Zeit am Rückflusskühler gekocht, beim Erkalten erstarrte die Masse zu einem Krystallbrei des Kaliumsalzes. Die Verseifung geht leicht und glatt vor sich. Das ausgeschiedene Salz wurde in viel Wasser gelöst; beim Ansäuern fällt die Carbonsäure in weissen, krystallinischen Flocken aus, die durch Umkrystallisiren aus heissem Eisessig in Form feiner weisser Schüppchen vom Schmp. 226—227° erhalten wurden. Sie lösen sich ziemlich schwer in Aether, Alkohol und Benzol.

0.2532 gr. Substanz lieferten 0.7605 gr. Kohlensäure und 0.13 gr. Wasser.

	Gefunden:	Ber. für $C_{24}H_{19}NO_2$:
C	81.91%	81.59%
H	5.71 „	5.38 „

(1)-o-Tolyl-(2,5)-diphenylpyrrol.

$C_4H_2(C_6H_5)_2N.C_6H_4.CH_3$

geht als rasch krystallinisch erstarrendes Oel über, wenn man seine Carbonsäure mit Kalk erhitzt.

Aus Alkohol umkrystallisirt, stellt die Verbindung weisse, gefiederte, flache Nadeln vom Schmelzpunkt 114—115° dar, die sich in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht, besonders beim Erwärmen, lösen. Die Substanz destillirt unzersetzt. Der Siedepunkt liegt über 300°. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

0.263 gr. Substanz gaben 0.8642 gr. Kohlensäure und 0.1443 gr. Wasser.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{23}H_{19}N$
C	89.62%	89.36%
H	6.09 „	6.15 „

(1)-p-Tolyl-(2,5)-diphenylpyrrol-(3)-carbonsäureäther.

$C_4H(C_6H_5)_2(CO_2.C_2H_5)N.C_6H_4.CH_3$

wurde dargestellt durch 2stündiges Kochen einer Lösung von Phenacylbenzoylessigester und p-Toluidin (letzteres in geringem Ueberschusse) in Eisessig. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit krystallinisch. Durch Umkrystallisiren aus heissem Eisessig wurden feine, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 145° erhalten, die sich leicht in heissem Alkohol, Benzol und Aether, schwer in Ligroïn lösen.

0.3147 gr. Substanz gaben 0.9452 gr. Kohlensäure und 0.1784 gr. Wasser.

0.4148 gr. Substanz gaben 14 ^{cm3} N bei T = 15° und B = 745 ^{mm}.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{26}H_{23}NO_2$:
C	81.91%	81.89%
H	6.29 „	6.03 „
N	3.87 „	3.67 „

(1)-p-Tolyl-(2,5)-diphenylpyrrol-(3)-carbonsäure,

$C_4H(C_6H_5)_2(CO_2H)N.C_6H_4.CH_3$

Beim Verseifen des Esters mit überschüssigem, concentrirtem alkoholischem Kali tritt nach kurzem Kochen die Ausscheidung des schwerlöslichen Kalisalzes der neuen Säure ein. Das Salz wurde in viel heissem Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Die Säure fällt in weissen, krystallinischen Flocken aus, die sich leicht in kochendem Nitrobenzol, schwer in Aether, Alkohol und Benzol, gar nicht in Ligroïn lösen. Durch Krystallisation aus heissem Eisessig, in welchem die Substanz ziemlich leicht löslich ist, erhielt ich sie in kleinen, weissen, schwach glänzenden Blättchen, die bei 205—206° schmelzen und unzersetzt sublimiren.

0,2884 gr. Substanz gaben 0.8653 gr. Kohlensäure und 0.1479 gr. Wasser.

0.2485 gr. Substanz gaben 9 ^{cm3} N bei T = 15° und B = 747 ^{mm}.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{24}H_{19}NO_2$:
C	81.82%	81.59%
H	5.31 „	5.38 „
N	4.16 „	3.97 „

(1)-p-Tolyl-(2,5)-diphenylpyrrol,

$C_4H_2(C_6H_5)_2N.C_6H_4.CH_3$

destillirt beim Erhitzen der Säure mit gebranntem Kalk als rasch erstarrendes Oel in die Vorlage über. Es krystallisirt aus Eisessig in weissen, bei 203° schmelzenden Nadeln, die bei sehr hoher Temperatur unzersetzt destilliren. Dieselbe Substanz erhielt *Baumann* (l. c.) durch Destillation der p-Tolylpyrroldibenzoësäure über erhitztes Baryumoxyd. Ich kann Herrn *Baumann's* Angaben über diesen Körper durchaus bestätigen.

0.1746 gr. Substanz gaben 0.5738 gr. Kohlensäure und 0.0994 gr. Wasser.

0.1981 gr. Substanz lieferte 8.5 ^{cm3} N bei T = 19° u. B = 735 ^{mm}.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{23}H_{19}N$:
C	89.63%	89.36%
H	6.32 „	6.15 „
N	4.76 „	4.53 „

(1)-m-Xylyl-(2,5)-diphenylpyrrol-(3)-carbonsäureäther,

$C_4H(C_6H_5)_2(CO_2 . C_2H_5)N . C_6H_3(CH_3)_2$

Aequimoleculare Mengen des Diketonsäureesters und asymmetrisches m-Xylidin wurden, in Eisessig gelöst, mehrere Stunden gekocht. Das Reactionsproduct war ein dickes Oel, das selbst nach langem Stehen nicht fest wurde. Ich nahm daher von einer Analyse des Körpers Abstand. Dass die ölige Substanz der Hauptmenge nach aus dem gesuchten Ester bestand, geht aus der glatten Ueberführung desselben in die gut krystallisirende Carbonsäure hervor.

(1)-m-Xylyl-(2,5)-diphenylpyrrol-(3)-carbonsäure,

$C_4H(C_6H_5)_2(CO_2H) . NC_6H_4(CH_3)_2$

Die Verseifung des Esters vollzieht sich leicht und wurde in der schon beschriebenen Weise ausgeführt. Das Kalisalz scheidet sich ebenfalls aus der Reactionsmasse in krystallisirtem Zustande ab. Durch Zersetzung desselben mit verdünnten Mineralsäuren gewann ich die neue Säure in weissen Flocken, die durch Krystallisation aus Eisessig in weisse, bei 253—254° schmelzende Nädelchen übergeführt wurden. Sie sind mässig löslich in heissem Alkohol und Benzol und sublimiren unzersetzt.

0,3142 gr. Substanz gaben 0,9401 gr. Kohlensäure und 0.1691 gr. Wasser.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{25}H_{21}NO_2$:
C	81.60 %	81,74 %
H	5.98 „	5.72 „

(1)-m-Xylyl-(2,5)-diphenylpyrrol,

$C_4H_2(C_6H_5)_2N . C_6H_3(CH_3)_2$.

Die Darstellung aus der Säure geschah in bekannter Weise.

Das Pyrrol ist löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, besonders leicht in Aether und Benzol. Es krystallisirt in weissen, kurzen, bei 147—149° schmelzenden Nadeln, die unzersetzt destilliren.

0.2024 gr. Substanz gaben 0.6638 gr. Kohlensäure und 0.1194 gr. Wasser.

0.3765 gr. Substanz gaben 16 ^{cm3} Stickstoff bei T = 15° und B = 748 ^{mm}.

Gefunden:		Berechnet für $C_{24}H_{21}N$:
C	64.13 %	33.77 %
H	6.37 „	6.28 „
N	4.89 „	4.33 „

(1)-α-Naphtyl-(2,5)-diphenylpyrrol-(3)-carbonsäureäther,

$$C_4H(C_6H_5)_2(CO_2 . C_2H_5)N . C_{10}H_7$$

Phenacylbenzoylessigäther und α-Naphtylamin wurden zwei Stunden in Eisessiglösung gekocht. Der neue Ester krystallisirt beim Erkalten aus. Die Ausbeuten sind sehr befriedigend. Die Verbindung löst sich leicht in heissem Alkohol und Eisessig, weniger leicht in Benzol. Aus diesen Lösungsmitteln scheidet sie sich in weissen Nadeln, oder langgestreckten Blättchen vom Schmelzpunkt 181—182° ab, die nicht ohne Zersetzung destillirt werden können.

0.3425 gr. Substanz lieferten 11 cm³ Stickstoff bei T = 15° und B = 742 mm.

Gefunden:		Berechn. für $C_{29}H_{23}NO_2$:
N	3.67 %	3.35 %

(1)-α-Naphtyl-(2,5)-diphenylpyrrol-(3)-carbonsäure,

$$C_4H(C_6H_5)_2(CO_2H)N . C_{10}H_7$$

Die Verseifung des Esters verläuft bedeutend schwieriger, als dies bei den früher erwähnten Pyrrolestern der Fall war. Zur vollständigen Spaltung ist längeres Kochen mit einem erheblichen Ueberschuss concentrirten alkoholischen Kali's nothwendig. Das Kaliumsalz krystallisirt aus, wodurch gegen Ende der Reaction die ganze Masse zu einem Krystallbrei erstarrt.

Das Salz ist selbst in kochendem Wasser schwer löslich. Ganz unlöslich ist es darin bei Gegenwart von überschüssigem Alkali.

Zur Darstellung der freien Säure wurde die heisse Salzlösung mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und die ausfallenden, weissen, krystallinischen Flocken aus Eisessig umkrystallisirt. Ich erhielt so kleine, weisse, bei 271.5—272° schmelzende Blättchen, schwerlöslich in kochendem Alkohol und Benzol, unlöslich in Ligroïn.

Die Säure sublimirt unzersetzt.

0.254 gr. Substanz gaben 0.7732 gr. Kohlensäure und 0.1138 gr. Wasser.

0.3147 gr. Substanz gaben 10.8 ^{cm3} N bei T = 16 ^{0} und B = 749 ^{mm}.

	Gefunden:	Ber. für $C_{27}H_{19}NO_2$:
C	83.02 %	83.29 %
H	4.98 „	4.88 „
N	3.94 „	3.59 „

(1)-α-Naphthyl-(2,5)-diphenyl-pyrrol,

$$C_4H_2(C_6H_5)_2N.C_{10}H_7,$$

dargestellt durch Destillation der Säure über stark erhitzten, gebrannten Kalk. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Das Pyrrol wurde durch Krystallisation aus heissem Alkohol, in dem es sich leicht löst, gereinigt. Kleine, schwach gelb gefärbte Nädelchen, die bei 148—149 ^{0} schmelzen und bei hoher Temperatur unzersetzt destilliren. Die Verbindung ist in den meisten organischen Lösungsmitteln in der Hitze leicht löslich.

0.228 gr. Substanz gaben 0.758 gr. Kohlensäure und 0.013 gr. Wasser.

	Gefunden:	Ber. für $C_{26}H_{19}N$:
C	90.67 %	90.43 %
H	5.70 „	5.51 „

(1)-β-Naphtyl-(2,5)-diphenylpyrrol-(3)-carbonsäureester.

$$C_4H(C_6H_5)_2(CO_2.C_2H_5)N.C_{10}H_7,$$

entsteht durch mehrstündiges Kochen äquimolecularer Mengen Phenacylbenzoylessigäther und β-Naphtylamin in Eisessiglösung.

Beim Erkalten der Lösung schiesst der Ester in kleinen, zu Drusen verwachsenen, kurzen Nadeln an, die durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol oder Eisessig in feinem, zu Büscheln verwachsenen Nädelchen erhalten wurden. Sie zeigen auffallenderweise denselben Schmelzpunkt 181—182 ^{0}, wie das α-Naphtylderivat.

0.2055 gr. Substanz lieferten 6.5 ^{cm3} N bei T = 16 ^{0} und B = 744 ^{mm}.

	Gefunden:	Ber. für $C_{29}H_{23}NO_2$:
N	3.61 %	3.35 %

(1)-β-Naphtyl-(2,5)-diphenylpyrrol-(3)-carbonsäure.

$C_4 H (C_6 H_5)_2 (CO_2 H) N . C_{10} H_7$

Die Verseifung des Esters geht nur sehr schwierig vor sich. Stets blieb eine mehr oder minder grosse Menge desselben unangegriffen zurück. Damit der Prozess einigermassen glatt verlaufe, ist es nöthig, einen sehr grossen Ueberschuss von alkoholischem Kali anzuwenden und lange (mehrere Stunden) zu erhitzen. Beim Erkalten der Lösung krystallisirt ein Gemisch des Kalisalzes mit unverändertem Ester aus. Der ausserordentlichen Schwerlöslichkeit des Kalisalzes wegen gelingt es nicht, die beiden Körper durch Behandlung mit heissem Wasser zu trennen. Das Gemisch wurde daher mit heisser, verdünnter Schwefelsäure versetzt, wodurch das Kalisalz zerlegt wurde. Das Gemenge von Ester und freier Säure filtrirte ich hierauf ab und kochte es mit sehr verdünntem, wässerigem Ammoniak aus. Die Säure geht als Ammoniumsalz, wenn auch schwer, in Lösung. Beim Ansäuern des Filtrates fällt sie in weissen Flocken aus. Durch mehrmalige Wiederholung dieses Verfahrens erhielt ich die Substanz in reinem Zustande und in genügender Menge. Sie ist schwer löslich in fast allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Aus viel heissem Eisessig umkrystallisirt, stellte die Säure weisse, glänzende Blättchen dar, die über 350° schmelzen und unzersetzt sublimiren.

I. 0.3235 gr. Substanz gaben 0.9818 gr. Kohlensäure und 0.1427 gr. Wasser.

II. 0.2815 gr. Substanz gaben 0.8619 gr. Kohlensäure und 0.1215 gr. Wasser.

	Gefunden:		Ber. für $C_{27} H_{19} NO_2$:
	I.	II.	
C	82.77 %	83.54 %	83.29 %
H	4.92 „	4.79 „	4.88 „

(1)-β-Naphtyl-(2,5)-diphenylpyrrol.

$C_4 H_2 (C_6 H_5)_2 N . C_{10} H_7$,

wurde in bekannter Weise aus der Säure dargestellt. Es ist löslich in heissem Alkohol, Eisessig und Benzol und bildet weisse, flache Nadeln oder längliche Blättchen, die bei 207—208° schmelzen.

(1)-o-Oxyphenyl-(2,5)-diphenylpyrrol-(3)-carbonsäureäther.

$C_4H.(C_6H_5)_2(CO_2.C_2H_5)N.C_6H_4.OH.$

o-Amidophenol reagirt sehr leicht mit Phenacylbenzoylessigäther. Berechnete Mengen der beiden Substanzen werden in alkoholischer Lösung zwei Stunden gekocht; beim Abkühlen krystallisirt der neue Ester fast vollständig aus. Derselbe ist noch nicht ganz rein, er enthält geringe Mengen der beiden Ausgangsprodukte. Von beigemengtem o-Amidophenol wird der Körper durch Lösen in wenig Eisessig und Fällen mit Wasser getrennt. Die in Flocken ausgeschiedene Substanz behandelt man hierauf mit stark verdünnter Natronlauge, wobei der Phenacylbenzoylessigäther ungelöst zurückbleibt. Aus dem Filtrat wird das Pyrrolderivat durch Ansäuern wieder ausgefällt und aus Alkohol oder Essigsäure umkrystallisirt, wobei es sich in weissen, sägeförmig gezahnten Aggregaten ausscheidet, die aus vierseitigen, zugespitzten Prismen zusammengesetzt sind.

Der Körper schmilzt bei 158—159° und löst sich in wässerigem Alkali, sowie in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

I. 0.2946 gr. Substanz gaben 0.848 gr. Kohlensäure u. 0.1484 gr. Wasser
II. 0.4276 „ „ „ 1.2249 „ „ „ 0.2102 „ „

	Gefunden:		Ber. für $C_{25}H_{21}NO_3$:
	I.	II.	
C	78.51 %	78.12 %	78.33 %
H	5.59 „	5.46 „	5.48 „

(1)-o-Oxyphenyl-(2,5)-diphenylpyrrol-(3)-carbonsäure,

$C_4H(C_6H_5)_2(CO_2H)N.C_6H_4.OH,$

wurde in bekannter Weise durch Zerlegung des nach der Verseifung des Esters auskrystallisirten Kaliumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen. Die flockig abgeschiedene Säure konnte durch Krystallisation aus Eisessig in zu Wärzchen gruppirten, undeutlich ausgebildeten weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 244—245° gewonnen werden. Die Verbindung sublimirt unzersetzt und löst sich leicht in Aether, Alkohol und Eisessig, schwer dagegen in Benzol, Chloroform und Ligroïn.

0.2194 gr. Substanz gaben 0.6235 gr. Kohlensäure und 0.0971 gr. Wasser.

0.5455 gr. Substanz gaben 19 ^{cm3} N bei T = 20° und B = 742 ^{mm}.

	Gefunden:	Ber. für C_{23} H_{17} NO_2:
C	77.51%	77.75 %
H	4.91 „	4.79 „
N	3.88 „	3.94 „

(1)-o-Oxyphenyl-(2,5)-diphenylpyrrol,

C_4 H_2 $(C_6$ $H_5)_2$ N . C_6 H_4 . OH.

Durch Destillation der Säure über erhitztem Kalk erhält man das Pyrrol als Oel, das nach kurzer Zeit krystallisirt. Es wurde durch Lösen in verdünntem, wässerigem Alkali, Ausfällen mit Mineralsäuren und Krystallisation aus Eisessig gereinigt. Feine, schwach gelblich gefärbte Nadeln, leicht löslich in wässerigem Alkali, Aether, Alkohol, Eisessig und Benzol. Schmelzpunkt 175—176°.

0.2248 gr. Substanz gaben 0.6985 gr. Kohlensäure und 0.1056 gr. Wasser.

0.4251 gr. Substanz gaben 17 ^{cm3} N bei T = 24° und B = 745 ^{mm}.

	Gefunden:	Ber. für C_{22} H_{17} NO:
C	84.74%	84.89 %
H	5.22 „	5.46 „
N	4.39 „	4.50 „

(1)-p-Phenylendi-(2,5)-diphenylpyrrol-(3)-carbonsäureäther,

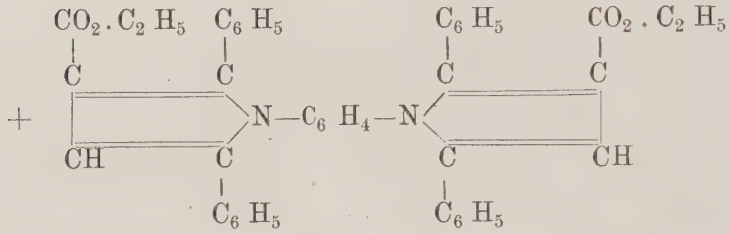
C_6 H_4 [N $(CO_2$. C_2 $H_5)$ $(C_6$ $H_5)_2$ C_4 $H]_2$.

p-Phenylendiamin kann auf Phenacylbenzoylessigäther unter Bildung zweier verschiedener Pyrrolderivate einwirken, je nachdem eine oder beide Amidgruppen mit dem Ester in Reaction treten. Obwohl ich einen Ueberschuss des Diamins anwandte, gelang es mir jedoch nicht, ein Monopyrrolderivat zu erhalten, es entstand jedesmal nur das Dipyrrol, während seinerzeit *L. Knorr* (l. c.) aus o-Toluylendiamin und Diacetbernsteinsäureäther die beiden theoretisch möglichen Pyrrole isolirte.

Die Reaction vollzieht sich in meinem Falle sehr glatt, wenn man die Componenten in Eisessiglösung zwei Stunden er-

hitzt. Die Ausbeute ist quantitativ. Der Dipyrrolester schied sich schon während des Erhitzens aus und vermehrte sich mit der Dauer desselben. Der Process verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4(NH_2)_2 + 2\ C_6H_5.CO.\underset{\displaystyle C_6H_5.CO.CH_2}{\overset{\displaystyle |}{CH}}.CO_2C_2.H_5 = 4\ H_2O$$



Die aus Alkohol umkrystallisirte Verbindung stellte gelblich gefärbte, glänzende Schüppchen vom Schmelzpunkt 249 – 250° vor, die in Alkohol, Eisessig und Benzol löslich sind.

0.2103 gr. Substanz gaben 0.6215 gr. Kohlensäure und 0.1095 gr. Wasser.

	Gefunden:	Ber. für $C_{44}H_{36}N_2O_4$:
C	80.59%	80.49 %
H	5.78 „	5.48 „

(l)-p-Phenylendi-(2,5)-diphenylpyrrol-(3)-carbonsäure,

$$C_6H_4(N(CO_2H)(C_6H_5)_2C_4H)_2.$$

Das Kaliumsalz dieser Säure scheidet sich bei der Verseifung des Esters krystallinisch aus. Es wurde durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt und das Pyrrolderivat durch Umkrystallisiren gereinigt. Aus heissem Alkohol setzte sich die Säure in kleinen, über 300° schmelzenden Krystallkörnern ab, die sich ziemlich leicht in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol und Ligroïn lösen. Die Substanz sublimirt unzersetzt

0.2597 gr. Substanz gaben 11^{cm^3} N bei $T = 23^0$ und $B = 742^{mm}$.

	Gefunden:	Ber. für $C_{40}H_{28}N_2O_4$:
N	4.66%	4.66 %.

Wie aus den angeführten Synthesen ersichtlich, reagiren Ammoniak und primäre aromatische Amine glatt mit Phenacylbenzoylessigäther unter Bildung der entsprechenden Pyrrolderivate. Dagegen verhielt sich der Diketonester vollkommen indifferent gegen Aethylamin, Allylamin, Aethylendiamin, Amidoessigsäure und m-Amidobenzoësäure, obwohl die Versuchsbedingungen mannigfach variirt wurden.

Besonders auffallend ist das negative Verhalten des Esters gegen die stark basischen Amine der Fettreihe, die mit den anderen Diketonderivaten sehr leicht und glatt reagiren.

Die Reactionsfähigkeit des Phenacylbenzoylessigäthers gegen Aminkörper ist somit eine ziemlich beschränkte, sie erstreckt sich nur auf die aromatischen Amine und steht daher weit hinter der des Phenacylacetessigäthers zurück.